

SÉRIE A, N° 570.

N° D'ORDRE :

1299

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. J. CHAUDIER,

Préparateur de Physique à la Faculté des Sciences
de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRO-OPTIQUES DES LIQUEURS
MIXTES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 mai 1908, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*
COTTON, } *Examineurs.*
JOANNIS, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1908



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555826_0071

SÉRIE A, N° 570.

N° D'ORDRE :

1299

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. J. CHAUDIER,

Préparateur de Physique à la Faculté des Sciences
de Montpellier.

1^{re} THÈSE. — SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRO-OPTIQUES DES LIQUEURS
MIXTES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 mai 1908, devant la Commission d'Examen.



MM. BOUTY, *Président.*
COTTON, } *Examineurs.*
JOANNIS, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL.....	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
Professeurs.....	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	LE CHATELIER.....	Chimie.
	N.....	Chimie biologique.
Professeurs adjoints....	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	N.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	CAULLERY.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A

MA FEMME.

A

M. LE PROFESSEUR MESLIN,

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE PHYSIQUE
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER.

Témoignage de respectueuse
reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

SUR LES

PROPRIÉTÉS ÉLECTRO-OPTIQUES

DES

LIQUEURS MIXTES.

INTRODUCTION.

Les phénomènes de double réfraction accidentelle ont d'abord été obtenus par des déformations mécaniques des corps élastiques : sous l'action des forces de compression, de flexion, de torsion, les milieux isotropes se modifient, et, devenus par leur structure nouvelle analogues aux milieux cristallisés, ils acquièrent une biréfringence temporaire qui disparaît lorsqu'on supprime l'action mécanique.

Comme les phénomènes électriques et magnétiques ont pour cause, d'après les théories actuelles, une déformation du milieu ambiant, on a été amené à rechercher l'action d'un champ électrique ou magnétique sur les corps isotropes. En 1875, Kerr (1) a démontré par ses expériences que le verre non trempé et un grand nombre de liquides isolants, placés dans un champ électrique, manifestaient la double réfraction accidentelle; cette biréfringence *élec-*

(1) J. KERR, *Phil. Mag.*, 1875 à 1882, passim.

trique due à la polarisation du diélectrique était nécessairement limitée par la conductibilité du corps soumis à l'action du champ.

La biréfringence *magnétique* n'a été constatée qu'en 1902 par M. Q. Majorana ⁽¹⁾ et dans un très petit nombre de liquides. Ce physicien a étudié l'action d'un champ magnétique intense sur des dissolutions de chlorure ferreux et des dissolutions de fer colloïdal dialysé (préparation connue commercialement sous le nom de *fer Bravais*); il a observé une double réfraction très nette avec les dissolutions colloïdales.

En 1903, les travaux de M. A. Schmauss ⁽²⁾ et plus récemment, en 1905, ceux de MM. Cotton et Mouton ⁽³⁾ ont démontré que les solutions actives et particulièrement le fer Bravais ne sont pas des liquides purs, mais des liqueurs tenant en suspension des particules extrêmement ténues, ultramicroscopiques, qui polarisent la lumière incidente. Le phénomène découvert par M. Majorana, inobservable dans les dissolutions chimiquement définies, est donc lié à la présence au sein de la liqueur de particules infiniment petites, et ne peut être complètement assimilé au phénomène de Kerr ⁽⁴⁾.

Quelques mois après les expériences de M. Majorana, M. Meslin ⁽⁵⁾, au cours de ses travaux sur le dichroïsme, a été amené à étudier les modifications que subit la lumière par son passage à travers des liquides purs et des dissolutions cristallines placées soit dans un champ ma-

⁽¹⁾ Q. MAJORANA, *Rendiconti dei Lincei*, 5^e série, vol. VII, 1902.

⁽²⁾ A. SCHMAUSS, *Drude's Annalen der Physik*, Bd. X, 1903, p. 658 et Bd. XII, p. 186.

⁽³⁾ COTTON et MOUTON, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1905, p. 317 et 349.

⁽⁴⁾ Très récemment et postérieurement à la rédaction de ce travail, MM. Cotton et Mouton ont observé la biréfringence magnétique en plaçant certains liquides non colloïdaux dans un champ magnétique intense (*Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 229 et 870).

⁽⁵⁾ G. MESLIN, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 888, 930, 1305.

gnétique, soit dans un champ électrique. M. Meslin n'a pas constaté de biréfringence magnétique et il n'a observé qu'un seul cas de biréfringence électrique.

D'ailleurs, les liquides ne sont actifs que lorsqu'ils tiennent en suspension des particules cristallines qui polarisent rectilignement la lumière incidente : à ces milieux constitués par de très petits cristaux disséminés dans un liquide, M. Meslin a donné le nom de *liqueurs mixtes*. Dans ces expériences, les champs électrique et magnétique n'agissent pas en déformant le milieu, mais en orientant les particules au sein du liquide.

Comme une action directrice peu intense est suffisante pour produire cette orientation, le champ de la pesanteur est susceptible de la provoquer et M. Meslin qui, le premier, a fait cette remarque dans l'étude des liqueurs mixtes, a appelé *dichroïsme spontané* ⁽¹⁾ le dichroïsme dû à l'action directrice de la pesanteur.

Sur les bienveillants conseils de M. Meslin, j'ai repris l'étude des liqueurs mixtes placées dans un champ électrique uniforme et j'ai recherché si la biréfringence électrique était une exception résultant de l'association fortuite d'un solide cristallisé et d'un liquide, ou, au contraire, un phénomène général observable avec un grand nombre de liqueurs.

En opérant avec des particules cristallines très petites, finement tamisées, c'est-à-dire en préparant des mélanges qui se rapprochaient davantage des cas limites observés par M. Majorana dans le fer Bravais, j'ai constaté que non seulement le champ électrique, mais encore le champ magnétique et le champ de la pesanteur polarisaient elliptiquement la lumière.

De nombreuses mesures effectuées d'abord dans un champ électrique uniforme, puis répétées dans un champ

(1) G. MESLIN, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 1641.

magnétique et dans le champ peu intense de la pesanteur, quand toutefois une détermination précise était possible, m'ont permis d'établir des lois très générales et d'énoncer les propriétés des liqueurs mixtes soumises à l'action d'un *champ uniforme quelconque*.

L'exposé de ces recherches, commencées en 1903 et poursuivies pendant quatre années, et l'interprétation des résultats obtenus, font l'objet de ce travail. Mais, au début de ma tâche, je tiens à adresser l'expression de ma vive et respectueuse reconnaissance à mon maître M. le professeur Meslin, directeur de l'Institut de Physique de l'Université de Montpellier, qui a bien voulu m'indiquer ce sujet de recherches et mettre à ma disposition les collections de la Faculté des Sciences et les locaux nécessaires à mes expériences. J'adresse aussi à tous mes maîtres de l'Université de Montpellier l'expression de ma profonde gratitude et à tous ceux qui m'ont prêté une aide matérielle mes bien sincères remerciements.

Ce travail est divisé en trois Parties.

Dans la première Partie sont réunies les principales recherches antérieures relatives à l'action d'un champ magnétique sur les liqueurs mixtes.

La deuxième Partie, la plus développée, est consacrée à l'étude expérimentale des liqueurs mixtes placées dans un champ électrique uniforme et aux expériences comparatives effectuées dans un champ magnétique uniforme et dans le champ de la pesanteur.

La troisième Partie comprend l'étude théorique du phénomène au point de vue électrique et au point de vue optique.

PREMIÈRE PARTIE.

TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES LIQUEURS MIXTES.

Les modifications subies par la lumière lorsqu'elle traverse un liquide (ou une liqueur mixte) placé dans un champ magnétique ont été découvertes et étudiées à peu près à la même époque par M. Majorana et par M. Meslin.

Je me propose, dans ce Chapitre, d'exposer les principaux résultats obtenus par ces deux physiciens.

I. — TRAVAUX DE M. MAJORANA.

M. Majorana ⁽¹⁾ a réussi à mettre en évidence dans un champ magnétique un phénomène analogue à celui de Kerr dans le champ électrostatique. Le dispositif expérimental employé est le suivant : un vase rempli de liquide est placé entre les pièces polaires d'un puissant électro-aimant du type Weiss; la lumière polarisée par un nicol traverse le liquide normalement aux lignes de force, et les rayons modifiés par l'action du champ sont reçus sur un analyseur. Deux lames de verre précèdent cet analyseur : la première permet de compenser la double réfraction accidentelle due aux parois du vase; la deuxième peut être soumise à des compressions normales ou parallèles aux lignes de force du champ, elle sert à compenser et à mesurer la biréfringence du liquide placé dans le champ magnétique. L'intensité du phénomène est maximale lorsque la section du nicol polariseur fait un angle de 45° avec la direction des lignes de force du champ.

M. Majorana a constaté que le chlorure ferrique *pur* et

(1) Q. MAJORANA, *Rendiconti dei Lincei*, vol. XI, 1^{er} semestre 1902, p. 374, 463, 531, et 2^e semestre, p. 90 et 139.

récemment préparé est inactif, mais que sous l'action prolongée de la chaleur et de la lumière et aussi par la vieillesse il acquerrait une très faible biréfringence.

Le phénomène est très net avec le fer dialysé et peut présenter des apparences diverses. M. Majorana appelle biréfringence *positive* une biréfringence susceptible d'être compensée par la compression d'une lame de verre parallèlement aux lignes de force, et biréfringence *negative* celle qui est susceptible d'être compensée par l'étirement du verre parallèlement aux lignes de force.

Suivant le mode de préparation du fer dialysé ou son âge, M. Majorana a observé les phénomènes suivants :

a. La biréfringence est positive et croît régulièrement avec le champ (cas du fer dialysé récent);

b. La biréfringence est négative et croît régulièrement avec le champ (cas du Bravais récent);

c. La biréfringence est d'abord positive, puis nulle, puis négative, et croît ensuite régulièrement (type le plus fréquent).

Les meilleurs résultats obtenus avec le fer dialysé ont donné une biréfringence de $0\lambda,12$ sous une épaisseur de 7^{cm} avec un champ de 18000 gauss; en employant le fer dialysé du commerce de préparation ancienne, on obtient $0\lambda,25$.

Les fers dialysés commerciaux connus sous le nom de *fer Bravais* et de *fer Carlo Erba* se sont montrés particulièrement actifs; ils suivent la loi du type *c* et présentent un point d'inversion correspondant à un champ d'autant plus faible qu'ils sont plus vieux. Avec un fer Bravais très vieux (d'une dizaine d'années), ramené à la densité 1,001 et dans un champ de 18000 gauss, M. Majorana a mesuré une biréfringence de 12λ . C'est avec ces liquides très actifs, dont le point d'inversion correspond à une faible valeur du champ, que ce physicien a pu avec une approximation suffisante établir les lois résumées dans la

formule suivante :

$$\beta = K \frac{l(\delta - 1)H^2\lambda_{\text{Na}}^2}{\lambda^2};$$

β est la biréfringence due à l'action du champ magnétique;

H est l'intensité de ce champ;

l est l'épaisseur du liquide, normalement aux lignes de force;

$\delta - 1$ est la concentration (δ étant la densité du liquide rapportée à l'eau);

λ_{Na} et λ sont les longueurs d'onde du sodium et de la radiation utilisée;

K est une constante variable avec les liquides, mais d'une valeur absolue supérieure à 2×10^{-8} pour les liquides actifs.

M. Majorana pense que les fers dialysés ne peuvent être actifs que s'ils renferment des impuretés soit à l'état de chlorure (fer dialysé récemment préparé), soit à l'état de chlore (fer Bravais). Il a constaté que l'action de l'acide nitrique variait avec l'âge du produit : une modification chimique serait donc produite par la vieillesse du liquide.

M. Majorana fait aussi remarquer que les liquides actifs présentent un pouvoir absorbant considérable pour la lumière, et qu'ils se comportent, sous l'action d'un champ magnétique uniforme, comme les cristaux uniaxes doués de dichroïsme, dont l'axe serait parallèle aux lignes de force du champ.

Pour vérifier si la biréfringence magnétique est un phénomène instantané comme celui de Kerr, M. Majorana emploie un procédé analogue à celui de MM. Abraham et Lemoine ; le champ magnétique est produit au moyen de la décharge d'un condensateur, la source de lumière utilisée étant l'étincelle même de décharge du condensateur : on constate que le commencement de la biréfringence et celui de la luminosité de l'étincelle sont simultanés ; le

dispositif expérimental ne permet pas d'observer si la biréfringence disparaît avec le champ, mais cette disparition simultanée est probable.

En étudiant la biréfringence magnétique avec certaines solutions de fer, M. Majorana fut amené à découvrir un nouveau phénomène, la rotation du plan de polarisation de la lumière, lorsque ce plan n'est ni parallèle ni normal au champ magnétique; il a donné à ce phénomène le nom de *rotation bimagnétique* du plan de polarisation.

La rotation est dite *positive* ou *négative* selon que le plan de polarisation se rapproche ou s'éloigne de la normale au champ; le signe de la rotation est indépendant du sens du courant excitateur. Le chlorure ferrique dilué dans l'eau est inactif s'il est pur, mais il présente le phénomène de rotation bimagnétique lorsqu'il renferme certains hydrates de fer dont la composition n'a pu être fixée par M. Majorana. D'ailleurs cette activité est passagère, elle diminue rapidement et disparaît le lendemain de la préparation.

Pour établir les lois du phénomène, il faut se servir d'une lumière monochromatique, à cause de la variation des pouvoirs rotatoires avec la couleur; l'expérience et la théorie montrent que la rotation est maxima si le plan de polarisation est incliné à 45° sur les lignes de force du champ.

Des expériences de M. Majorana il résulte que :

1° La rotation bimagnétique du plan de polarisation est proportionnelle à l'épaisseur du liquide traversé par la lumière;

2° Le pouvoir rotatoire croît d'abord assez rapidement avec le champ, et à partir d'une certaine intensité tend à devenir constant;

3° La rotation peut être positive ou négative suivant le mode de préparation active; en général, la rotation est négative.

M. Majorana fait remarquer que, pour interpréter le phénomène de la rotation bimagnétique, il suffit d'admettre une inégale absorption par le liquide des deux composantes de la vibration normale et parallèle au champ; d'autre part, la biréfringence provient d'une différence de marche entre ces deux composantes. M. W. Voigt ⁽¹⁾ a retrouvé les lois énoncées par M. Majorana en s'appuyant sur les principes qu'il a adoptés pour établir la théorie mathématique du phénomène de Kerr; il résulte de ses calculs que la rotation bimagnétique doit coexister avec la biréfringence.

M. Majorana a constaté, en effet, que la biréfringence magnétique était souvent accompagnée de dichroïsme et que, dans ce cas, l'onde la plus lente était aussi la plus absorbée. Cependant, il a trouvé quelques échantillons de fer dialysé doués d'une faible biréfringence positive et d'une rotation bimagnétique négative, et inversement; il en a conclu que le signe du dichroïsme n'était pas toujours lié à celui de la biréfringence et qu'il était nécessaire d'introduire de nouvelles hypothèses dans la théorie de M. Voigt pour expliquer complètement ces phénomènes magnéto-optiques ⁽²⁾.

Expériences de M. A. Schmauss ⁽³⁾. — M. Majorana n'avait pu expliquer la diversité des résultats obtenus avec différents échantillons d'une même substance; il attribuait à des impuretés du liquide la cause de ces variations. M. Schmauss a donné une interprétation de ce phénomène complexe en remarquant que toutes les liqueurs actives étaient *colloïdales*, et que, par suite, la biréfringence observée par M. Majorana pouvait s'expliquer par l'orientation sous l'action du champ magnétique des par-

⁽¹⁾ W. VOIGT, *Rendiconti dei Lincei*, vol. XI, 1^{er} semestre 1902, p. 505.

⁽²⁾ Q. MAJORANA, *Rendiconti dei Lincei*, vol. XI, 2^e sem. 1902, p. 97.

⁽³⁾ A. SCHMAUSS, *Drude's Annalen der Physik*, t. XII, 1903, p. 186-195.

ticules ultramicroscopiques de fer en suspension dans ces liqueurs.

Dans cette hypothèse, un accroissement de viscosité de la dissolution doit contrarier ou même empêcher la production du phénomène. M. Schmauss a constaté, en effet, que si l'on ajoute de la gélatine à la dissolution colloïdale, la biréfringence n'apparaît ou ne disparaît qu'au bout d'un temps d'autant plus long que la dissolution est plus visqueuse. Bien plus, la biréfringence peut être rendue permanente, si la gélatine fait prise pendant que le colloïde actif est placé dans le champ magnétique; on obtient alors une lame de gelée biréfringente, présentant les propriétés d'une lame cristalline et rétablissant la lumière entre deux nicols croisés.

M. Schmauss a aussi étudié l'influence de la température sur les dissolutions colloïdales actives : la biréfringence diminue quand la température s'élève, puis elle s'annule, change de signe et croît en valeur absolue, le point d'inversion étant d'ailleurs indépendant de la concentration de la liqueur. M. Schmauss pense que les effets de la température sont dus à une variation inégale de la perméabilité de la dissolution et des particules en suspension dans ce milieu.

D'autres expériences effectuées avec des dissolutions colloïdales de mastic, de savon, de soufre, d'or et d'argent n'ont pas donné de résultats.

Expériences de MM. Cotton et Mouton (¹). — Ces physiciens ont confirmé et complété l'interprétation des phénomènes de M. Majorana, donnée par M. Schmauss, en étudiant simultanément les propriétés magnéto-optiques et la structure même des liqueurs actives, qui renferment, comme toutes les solutions colloïdales, des grains ultramicroscopiques en suspension. MM. Cotton et Mouton

(¹) COTTON et MOUTON, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1905, p. 317 et 349.

démontrent que la biréfringence magnétique est liée à la présence de ces particules par les expériences suivantes :

1° Quand on filtre le liquide actif (vieux échantillon de fer Bravais) sur une paroi de collodion, le liquide n'ayant pas traversé la membrane présente une biréfringence magnétique très grande, tandis que le liquide incolore qui a passé est inactif.

2° Si le liquide actif se repose pendant plusieurs mois dans un flacon, il devient plus opaque à la partie inférieure, et la biréfringence magnétique produite avec des échantillons prélevés à la surface est plus petite que la biréfringence obtenue avec des échantillons prélevés au fond. Les grains sont donc relativement gros, puisqu'ils tombent; ils sont pourtant ultramicroscopiques et animés de mouvements browniens très vifs.

MM. Cotton et Mouton ont aussi constaté que la grandeur de la biréfringence dépend de la grosseur de ces grains : quand on chauffe en tube scellé dans une étuve à 100° une solution colloïdale d'hydroxyde ferrique dialysé récemment préparé, la biréfringence du liquide croît avec la durée du chauffage; sa viscosité et son opacité augmentent aussi, et l'examen ultramicroscopique montre que la *grosseur* des grains est nettement augmentée par le chauffage. La valeur de la biréfringence magnétique dépend donc à la fois de la présence et des dimensions des particules en suspension dans la liqueur; elle est produite, comme l'ont prouvé les expériences de M. Schmauss, sur les liquides actifs coagulés, par l'orientation de ces particules.

Avec la dissolution précédente, la grandeur de la biréfringence était suffisante pour permettre à MM. Cotton et Mouton de mesurer avec précision sa variation en fonction de l'intensité du champ : la biréfringence croît, dans ce cas, à peu près comme le carré du champ et sans inversion.

En étudiant le fer Bredig, obtenu par le procédé de préparation des métaux précieux en dissolution colloïdale, ces physiciens ont constaté que la biréfringence croissait d'abord très rapidement avec le champ, puis plus lentement, et à partir d'une certaine intensité (3000 gauss environ) tendait vers une valeur constante. Ce liquide renferme aussi des grains visibles à l'examen ultramicroscopique.

Enfin MM. Cotton et Mouton ont signalé un cas de biréfringence magnétique obtenu avec un liquide ne *renfermant pas de fer*. Par l'action d'une solution diluée de carbonate de sodium sur une solution diluée d'azotate de calcium, ils préparent un liquide qui conserve assez longtemps en suspension des cristaux très petits de carbonate de calcium; ce liquide présente une biréfringence négative dont la loi de variation est analogue à celle du fer Bredig ⁽¹⁾, avec la rotation bimagnétique, indépendante du sens du champ.

Des expériences complémentaires et des remarques de M. Schmauss d'une part, de MM. Cotton et Mouton d'autre part, il résulte donc que le phénomène découvert par M. Majorana est déterminé par les dimensions des particules solides orientées dans le milieu liquide, sous l'action du champ magnétique: si les particules sont très petites, les mouvements browniens qui les agitent contrarient cette orientation et nuisent à la production du phénomène; si les particules sont trop grosses, la biréfringence ne se manifeste pas, la rotation bimagnétique provenant de l'inégalité d'intensité des deux composantes princi-

(¹) Au cours des expériences sur la biréfringence électrique, j'avais été amené à étudier comparativement l'action du champ magnétique sur les liqueurs actives dans le champ électrique et j'avais constaté, dès le mois de mars 1904, que ces liqueurs présentaient pour la plupart une biréfringence magnétique. Ces résultats généraux ont été publiés (*Comptes rendus*, 22 janvier 1906) dès que j'ai eu connaissance du cas particulier signalé par MM. Cotton et Mouton.

pales de la vibration est le phénomène prépondérant ; enfin, lorsque la grandeur des particules est comprise dans de certaines limites, la biréfringence magnétique est observable et susceptible de mesures précises.

II. — TRAVAUX DE M. MESLIN.

M. Meslin ⁽¹⁾ s'est proposé de rechercher si les dissolutions et les liquides à l'intérieur desquels on crée une dissymétrie soit par un champ magnétique, soit par un champ électrique dont les lignes de force sont perpendiculaires aux rayons lumineux qui traversent ces corps, sont susceptibles de manifester le phénomène du dichroïsme. Le dispositif expérimental est le suivant : une cuve en verre de forme parallélépipédique renfermant le liquide est placée entre les pôles d'un électro-aimant ou d'une machine électrostatique ; un faisceau de lumière naturelle traverse le liquide normalement au champ, puis est reçu sur un polariscope à lame de biquartz de Soleil dont l'analyseur biréfringent fournit deux images.

Dès le début de ses expériences, M. Meslin a remarqué que les solutions ou les liquides n'étaient actifs que s'ils renfermaient en suspension des particules solides cristallines et il donna à ces liqueurs ainsi constituées le nom de *liqueurs mixtes*. D'ailleurs les poudres amorphes telles que l'amidon et le lycopode, et les corps cristallisés dans le système cubique, ne rendent pas les liquides actifs.

M. Meslin a d'abord étudié des liqueurs à particules colorées (bichromate de potasse, héliantheme, sulfate de cuivre, etc.) et il a observé un dichroïsme de sens variable selon les constituants de la liqueur ; le dichroïsme est dû à l'inégale absorption des deux composantes lumineuses qui vibrent parallèlement et perpendiculairement au

(1) G. MESLIN, *Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 888, 930, 1059, 1305, 1438, 1641, et t. CXXXVII, p. 247.

champ : si la vibration la plus absorbée est parallèle au champ, par analogie avec le genre d'absorption que présentent les cristaux dichroïques positifs (quartz enfumé, par exemple), on dira que le dichroïsme magnétique ou électrique est *positif*; si la vibration la plus absorbée est celle qui est perpendiculaire au champ, par analogie avec les cristaux dichroïques négatifs (tourmaline par exemple), on dira que le dichroïsme magnétique ou électrique est *négatif*.

Mais M. Meslin n'a pas seulement observé le phénomène précédent avec des liqueurs mixtes à constituant solide coloré, il l'a aussi observé avec des liqueurs formées de particules cristallines incolores (chlorate de potasse, bicarbonate de soude, acide borique, etc.) disséminées dans un liquide incolore (benzine, sulfure de carbone, alcool amylique, etc.). Dès lors, le terme de *dichroïsme magnétique* ou *électrique* ne caractérise pas rigoureusement le phénomène, qui provient non d'une inégalité d'*absorption*, mais d'une inégalité de *modification* subie par les composantes principales de la lumière dans leur passage à travers les liqueurs mixtes. M. Meslin a conservé néanmoins le terme de *dichroïsme* ainsi généralisé pour désigner ces phénomènes.

Si la lumière incidente est de la lumière polarisée à 45° de la direction du champ par exemple, on peut remplacer la vibration lumineuse par ses deux composantes principales, qui sont égales; mais, à la sortie de la liqueur, ces deux composantes inégalement modifiées deviennent inégales et donnent naissance à une vibration résultante rectiligne qui ne fait plus avec le champ un angle de 45° : le plan de polarisation a donc été dévié. Ce phénomène qui augmente avec l'épaisseur du liquide traversé peut être rapproché du phénomène de polarisation rotatoire magnétique de la lumière; il est identique au phénomène de rotation bimagnétique observé par M. Majorana.

C'est surtout l'action d'un champ magnétique sur les liqueurs mixtes que M. Meslin s'est proposé d'étudier dans ses recherches. En opérant sur de nombreux liquides, ce physicien a constaté que l'intensité et le signe du phénomène dépendaient à la fois de la nature des particules cristallines et du liquide associés, c'est-à-dire que le constituant solide n'avait pas d'action propre d'une manière absolue, mais que son action était relative au milieu dans lequel il était disséminé. Il en résulte que le signe du dichroïsme est fonction de la valeur relative des constantes physiques (indice, constante magnétique, structure, etc.) des liquides et des solides groupés ensemble.

Comme, d'autre part, les substances *cristallisées* seules, colorées ou incolores, entrent dans la composition des liqueurs actives, on peut penser que le champ magnétique oriente toutes les particules de façon que les mêmes axes de symétrie soient parallèles ou normaux aux lignes de force, suivant la forme de ces particules et la valeur de leur constante magnétique, et par là, ces phénomènes se rattachent aux phénomènes magnéto-cristallins.

Pour dégager de ces apparences complexes la loi du phénomène, M. Meslin forme un Tableau dans lequel il met à la suite les uns des autres les divers corps solides et liquides, en remarquant qu'on peut les ranger dans un ordre tel que tout groupement d'un solide et d'un liquide donne une liqueur à dichroïsme négatif, si le solide est placé avant le liquide et à dichroïsme positif s'il est placé après lui. Ce Tableau construit, M. Meslin énonce la règle suivante : pour connaître le signe du dichroïsme d'une liqueur mixte, on doit, dans le Tableau précédent, mettre en regard de chacun des constituants son numéro d'ordre et son indice, puis faire le produit des différences des numéros d'ordre par les différences d'indices : le signe algébrique de ce produit indique le signe du dichroïsme.

M. Meslin, au cours de ses nombreuses expériences, n'a pas constaté de biréfringence magnétique; cependant, il a observé un cas de biréfringence appréciable dans un champ électrique en employant une liqueur mixte constituée par l'hélianthine et le sulfure de carbone.

Négligeant ce cas isolé, M. Meslin a donné une théorie de ces phénomènes basée sur ce fait expérimental que les composantes principales de la lumière subissent une modification dans leur intensité, mais non dans leur vitesse de propagation. D'ailleurs, l'examen microscopique des particules cristallines entrant dans la composition des liqueurs actives démontre qu'elles se présentent sous la forme de lamelles, de tables planes.

Enfin, M. Meslin a constaté aussi, avec certaines liqueurs très actives, un dichroïsme en l'absence d'un champ magnétique ou électrique; il pense qu'on peut attribuer ce phénomène à l'action de la pesanteur qui interviendrait pour orienter les lamelles en suspension dans le liquide suivant leur forme, leur densité, la valeur relative de leur constante capillaire; ces lamelles peuvent tomber verticalement ou descendre de telle façon qu'aucune des droites de leur plan ne soit verticale : on pourra donc observer des phénomènes de signe différent qui obéiront à la règle des indices énoncée plus haut. M. Meslin a appelé *dichroïsme spontané* le dichroïsme dû à l'orientation des particules cristallines des liqueurs mixtes sous l'action de la pesanteur; il n'a pas observé de biréfringence spontanée.

Des travaux de M. Meslin il résulte que les liqueurs mixtes placées dans un champ magnétique, électrique, uniforme, ou dans le champ de la pesanteur, modifient inégalement les deux composantes de la lumière parallèle et perpendiculaire aux lignes de force, sans imprimer à l'une d'elles un retard par rapport à l'autre; ces modifications sont dues aux phénomènes de réflexion ou de ré-

fraction sur les lamelles cristallines orientées sous l'influence du champ.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES LIQUEURS MIXTES PLACÉES DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE UNIFORME.

CHAPITRE I^{er}.

Dispositif expérimental et méthodes.

A l'époque où j'ai commencé l'étude des liqueurs mixtes dans un champ électrique (mai 1903), j'ignorais que les phénomènes découverts par M. Majorana et par M. Meslin étaient dus à une même cause, comme l'ont montré plus tard M. Schmauss et MM. Cotton et Mouton; mais je pensais qu'en apportant plus de soin à la préparation des liqueurs, plus de précision dans les mesures, je pourrais généraliser le cas unique de biréfringence électrique signalé par M. Meslin et effectuer des mesures quantitatives.

Dans ce but, j'ai préparé des liqueurs mixtes à particules aussi semblables que possible : la substance cristalline, préalablement pulvérisée dans un mortier, était débarrassée de ses fragments les plus gros par son passage à travers un premier tamis, puis réduite en poussière fine par son passage à travers un second tamis à mailles très étroites. Dans les mesures comparatives effectuées sur des liqueurs dérivant d'un même solide, chaque liqueur était constituée par l'association d'un *même poids* de poussière cristalline à un *même volume* de liquide. Si les pous-

sières sont très fines, leur chute est considérablement ralentie par les forces moléculaires, et la différence des densités des solides et liquides associés intervient d'une façon négligeable pendant la durée de l'observation et n'est pas un obstacle à la comparaison des résultats obtenus dans les différents cas.

Les liqueurs étudiées étaient contenues dans des cuves en verre de forme parallélépipédique et d'épaisseur variable; je n'ai employé que des cuves ne présentant pas de biréfringence appréciable.

I. — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

a. Dispositif électrique. — J'ai d'abord employé une cuve en verre placée sur un support en ébonite ou en paraffine et percée sur les faces opposées de deux petites ouvertures par lesquelles passaient les fils qui mettaient en relation avec une source d'électricité, deux disques circulaires en cuivre de 1^{cm} de diamètre immergés dans la liqueur. Ces disques verticaux et parallèles à la direction du faisceau lumineux formaient un condensateur plan dont la liqueur mixte constituait la lame isolante; mais les courants de convection troublaient le phénomène, même quand on prenait la précaution d'isoler les électrodes avec du caoutchouc et de la paraffine, et le champ uniforme était un peu modifié par l'action perturbatrice des bords des disques. En outre, le nettoyage du vase présentait des difficultés.

J'ai obtenu de meilleurs résultats en disposant la cuve en verre, isolée sur une petite lame d'ébonite fixée à l'extrémité d'une colonne de diélectrine, entre les deux plateaux circulaires d'un condensateur plan; ces plateaux, de 20^{cm} de diamètre, étaient orientés parallèlement à la direction des rayons lumineux. L'un des plateaux communiquait avec le sol, l'autre était relié soit à l'un des

pôles d'une machine de Wimshurst, soit à l'armature interne d'une bouteille de Leyde dont l'armature externe était au sol.

Comme, dès le début de mes recherches, j'ai constaté que les champs électriques intenses produisaient une vive agitation des particules, nuisible à la netteté du phénomène, et qu'une assez faible différence de potentiel entre les plateaux était suffisante pour obtenir l'effet maximum, j'ai renoncé à l'emploi des machines électrostatiques puissantes pour me servir de la bobine d'induction, d'un maniement plus commode. Les phénomènes observés étaient indépendants du sens du champ, comme l'avaient démontré mes premières expériences, et n'étaient, par suite, pas affectés par les renversements alternatifs du courant primaire. Les bornes du secondaire de la bobine étaient en communication avec les deux plateaux du condensateur; on faisait varier à volonté la différence de potentiel des plateaux en les réunissant aux deux sphères d'un micromètre à étincelles, entre lesquelles jaillissait un flux continu d'étincelles. Les sphères du micromètre ayant 1^{cm} de diamètre, leur différence de potentiel était connue par leur distance explosible repérée avec précision d'après les Tableaux de Baille (¹).

b. Dispositif optique. — Pour observer avec netteté et précision les apparences du phénomène, il était nécessaire d'employer une source de lumière très intense. Je me suis servi de la lumière électrique et quelquefois du bec Auer pour des expériences qualitatives avec les liqueurs transparentes; mais avec les milieux colorés ou légèrement opaques, et pour effectuer des mesures quantitatives, j'ai toujours utilisé les rayons solaires, sur le trajet desquels je plaçais un écran en porcelaine dépolie pour modérer l'éclat de la lumière et surtout pour détruire

(¹) BAILLE, *Journal de Physique*, 1882, p. 169.

la polarisation apportée par le faisceau lumineux lui-même ou provenant de la réflexion sur le miroir de l'héliostat.

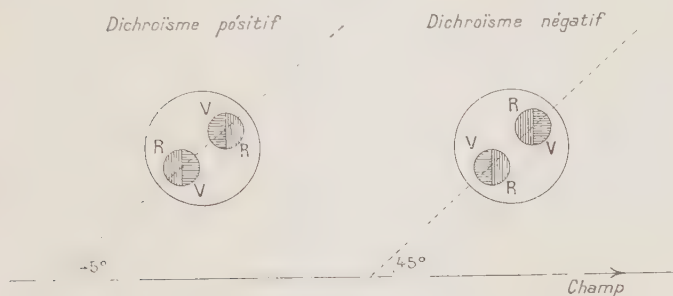
II. — OBSERVATION ET MESURE DU DICHROÏSME ÉLECTRIQUE.

Pour constater le dichroïsme des liqueurs mixtes placées dans le champ électrique et déterminer son signe, j'ai fait usage du polariscope à biquartz de Soleil, employé par M. Meslin dans ses recherches sur le dichroïsme magnétique, à cause de sa grande sensibilité en lumière blanche. Cet appareil n'est autre qu'un polariscope à lunules d'Arago, dans lequel la plaque de cristal de roche est remplacée par une lame de quartz à deux rotations dont l'analyseur biréfringent donne deux images. Lorsque cet analyseur est à 45° de la direction du champ, les différences de couleurs dues à la polarisation partielle de la lumière incidente par l'absorption dichroïque apparaissent avec la plus grande netteté. Les deux images du biquartz sont telles que les demi-disques internes présentent la même coloration et les demi-disques externes présentent la teinte complémentaire. Avec ce polariscope, lorsqu'on observe le dichroïsme d'une plaque de quartz enfumé dont l'axe fait un angle de 45° avec l'analyseur, les demi-disques internes sont colorés en vert et les demi-disques externes sont colorés en rose; le quartz étant un cristal à dichroïsme positif, nous dirons, suivant la convention adoptée par M. Meslin, qu'une liqueur mixte est douée de dichroïsme positif si les deux demi-disques externes du polariscope sont roses (R), et qu'elle est douée d'un dichroïsme négatif si les demi-disques externes sont verts (V). J'ai représenté sur la figure 1 les apparences observées dans ces deux cas.

Cela posé, le dispositif employé dans l'observation du dichroïsme électrique est le suivant (*fig. 2*) : la lumière

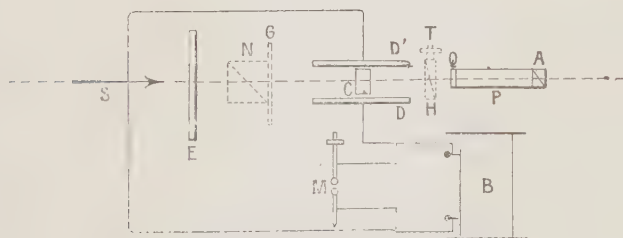
solaire S, dirigée horizontalement suivant l'axe du condensateur, est reçue sur l'écran E en porcelaine dépolie, puis elle traverse une cuve C qui contient la liqueur mixte; à

Fig. 1



la sortie de la cuve, elle est examinée au polariscope P. Le champ électrique est uniforme et normal aux plateaux D et D'; il est produit par une bobine d'induction B en activité; la différence de potentiel aux bornes, et, par suite, entre les plateaux réunis à ces bornes par de gros fils de cuivre, est donnée par un micromètre à étincelles M.

Fig. 2.



Avant d'exciter le champ, on doit d'abord remarquer s'il y a production ou non de dichroïsme spontané et noter le signe de ce dichroïsme; puis, après agitation de la liqueur, on lance le courant et l'on observe le signe du

dichroïsme électrique. Il arrive quelquefois que les deux dichroïsmes sont affectés du même signe; ce cas, très rare dans le champ électrique, mais plus fréquent dans le champ magnétique, est caractérisé par une augmentation d'intensité des couleurs des lunules du polariscope; il ne peut, d'ailleurs, se présenter que si l'action directrice du champ est supérieure à celle de la pesanteur, et le dichroïsme électrique n'est pas troublé par le dichroïsme spontané.

Si la lumière qui traverse la liqueur est polarisée rectilignement, le plan de polarisation éprouve une rotation analogue à la rotation bimagnétique découverte par M. Majorana, et l'effet du champ électrique est maximum quand la lumière incidente est polarisée à 45° des lignes de face du champ. Les deux composantes principales sont alors égales à leur entrée dans la liqueur mixte; la lunule supérieure présente sur ses deux moitiés une seule teinte, la teinte sensible, et la lunule inférieure présente aussi une teinte uniforme complémentaire de la précédente; mais, en traversant la liqueur, les deux composantes subissent d'inégales modifications, et les deux moitiés de chaque lunule prennent une teinte différente. Soit un nicol N à monture G graduée, disposé avant la cuve C et tracé en pointillé sur la figure 2, qui polarise la lumière à 45° ; on peut, en tournant une alidade mobile devant la graduation et fixée au nicol, annuler par une rotation convenable l'effet du dichroïsme; il suffit de tourner le polariseur jusqu'à ce que la moitié des deux images du polariscope reprennent leur coloration uniforme primitive. Cette apparence indique que les composantes, inégales à l'origine, mais modifiées par leur passage à travers la liqueur, sont devenues égales.

Désignons par α le nouvel angle du polariseur avec le champ; sous l'influence des forces électriques le plan de rotation a tourné d'un angle $\omega = \pm(\alpha - 45)$. Cet angle,

d'ailleurs très petit, peut servir de mesure au dichroïsme des diverses liqueurs.

On peut aussi remarquer que $\tan \alpha$ est égal au rapport des coefficients d'absorption de la liqueur mixte suivant les directions principales.

Désignons par p et q les coefficients d'absorption suivant la direction normale et la direction du champ, coefficients que nous supposons indépendants de l'angle sous lequel la vibration pénètre dans la liqueur.

Soient N et H l'intensité des composantes verticale et horizontale de la vibration à l'entrée, N' et H' leur intensité à la sortie.

Puisque le dichroïsme a été annulé, on a $N' = H'$.

Et, par suite,

$$p N = q H;$$

or

$$\frac{N}{H} = \tan \alpha.$$

D'où

$$\frac{q}{p} = \tan \alpha.$$

p et q ayant des valeurs très voisines, $\tan \alpha$ est sensiblement égal à 1 et α à 45° .

Cette méthode permet donc soit de mesurer la rotation du plan de polarisation, soit de déterminer le rapport des coefficients d'absorption, c'est-à-dire de déterminer quantitativement le dichroïsme électrique.

Remarque. — On doit modifier la méthode précédente quand on recherche le dichroïsme des liqueurs douées de biréfringence; car, par son passage dans la liqueur, la lumière polarisée rectilignement se transforme en lumière polarisée elliptiquement. Au moyen d'un compensateur de Bravais, on annule alors le retard des deux composantes principales de la lumière, et la vibration redevient rectiligne; si la liqueur est dichroïque, les lunules du polariscope à biquartz ne présentent plus une teinte

uniforme : on tourne l'analyseur biréfringent du polariscope jusqu'à ce que l'uniformité de teinte ait été retrouvée, puis on enlève la liqueur et le compensateur et l'on fait tourner le nicol polariseur d'un angle ω nécessaire pour ramener dans le polariscope la teinte uniforme des lunules.

Cet angle ω est proportionnel à la modification subie par les deux composantes principales et sert de mesure au dichroïsme de ces liqueurs biréfringentes.

III. — OBSERVATION ET MESURE DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE.

La biréfringence électrique des liqueurs mixtes est, en général, très faible; le procédé le plus simple pour la mettre en évidence consiste à employer la lumière polarisée et à analyser le faisceau lumineux émergent, qui est polarisé elliptiquement si le milieu traversé par la lumière est doué de double réfraction; la précision de la mesure dépend de la sensibilité de l'analyseur. Ordinairement on observe à travers un nicol le faisceau émergent, et l'on constate que la lumière ne disparaît pas complètement quelle que soit la position du nicol, si la polarisation est elliptique. Mais cette méthode, suffisante au point de vue qualitatif, manque de précision quand on veut faire des mesures quantitatives.

Pour obtenir plus de sensibilité j'ai employé un polariscope de Bravais dont la double lame de mica était d'une épaisseur de 2λ en lumière monochromatique du sodium; les axes des deux lames étaient respectivement parallèles et perpendiculaires à la ligne de séparation placée horizontalement. Vue à travers un polariseur et un analyseur croisés, une telle lame présente la teinte sensible, d'intensité maxima lorsque la lumière incidente est polarisée à 45° ; la teinte sensible observée est celle qui termine le deuxième ordre des anneaux de Newton, elle est préfé-

rable à la teinte sensible obtenue avec une lame de mica d'une épaisseur de λ jaune qui termine le premier ordre des anneaux, lorsque la liqueur étudiée est un peu opaque.

La lumière incidente était polarisée à 45° par un gros nicol à monture graduée; après avoir traversé la liqueur, elle était reçue sur le polariscope dont les deux moitiés de la double lame de mica prenaient une teinte différente si la lumière émergente était polarisée elliptiquement. Cet appareil permet de mettre en évidence des retards de $\frac{1}{300}$ de λ jaune; il est en effet sensible à un déplacement de quatre divisions du tambour du compensateur décrit plus loin, c'est-à-dire qu'il décèle des retards de

$$\frac{4}{100} \frac{\lambda}{13} = \frac{\lambda}{325}.$$

Le polariscope de Bravais ne fournit que des indications qualitatives sur l'état de polarisation de la lumière; c'est au moyen du compensateur à teintes plates, imaginé aussi par Bravais, que j'ai mesuré le retard des deux composantes principales. J'ai d'abord gradué le compensateur; pour cela, j'ai commencé par déterminer le zéro en vérifiant qu'en ce point, l'appareil étant placé entre un polariseur et un analyseur croisés, la lumière n'était jamais rétablie quel que soit l'azimut. Puis j'ai employé la lumière du sodium avec le dispositif précédent et j'ai noté les numéros correspondant à une nouvelle extinction, lorsque je faisais tourner le tambour du compensateur; le déplacement correspondait alors à une différence de marche de λ jaune. J'ai continué la manœuvre en lisant chaque fois le numéro d'extinction et j'ai obtenu ainsi une moyenne de 13 divisions du compensateur pour un retard de λ_{Na} ; afin de me rendre compte de l'exactitude de la graduation du compensateur, j'ai recommencé la détermination de λ en employant la lumière blanche polarisée à 45° et le polariscope de Bravais; au zéro, on

observe la teinte sensible; dès qu'on tourne le bouton du tambour, on introduit entre les deux composantes principales de la lumière une différence de marche, les deux plages du polariscope ne présentent plus la même coloration, et l'on ne retrouve la teinte sensible que lorsque le retard des deux vibrations principales est devenu égal à λ ; on continue à déplacer la lame mobile du compensateur en notant les divisions correspondant à 2λ , 3λ , etc. On remarque d'ailleurs que, lorsque le retard est $\frac{\lambda}{2}$, les deux demi-lames présentent une teinte uniforme vert jaune, complémentaire de la teinte sensible. Ce procédé m'a permis de contrôler l'exactitude du premier repère.

D'ailleurs j'ai fait encore de nombreuses vérifications soit en utilisant les micas $\frac{\lambda}{4}$ et $\frac{\lambda}{2}$ mis à ma disposition, soit en me servant de l'appareil de Norremberg et de l'échelle de teintes de Brücke; j'ai trouvé que 13 divisions du compensateur introduisaient un retard de λ_{Na} .

Comme une division du compensateur correspond à un tour complet du tambour, et comme le tambour est divisé en 100 parties égales, il serait possible d'apprécier un retard de $\frac{\lambda}{1300}$; mais expérimentalement une telle approximation est illusoire, car le polariscope ne peut évaluer un retard inférieur à $\frac{\lambda}{300}$.

Le compensateur de Babinet n'a pu être utilisé dans mes recherches, parce que les déplacements des franges sont difficiles à observer à travers des milieux légèrement opaques.

Le dispositif employé pour la mesure de la biréfringence est analogue au dispositif employé pour la mesure du dichroïsme électrique (*fig. 2*). Il suffit de remplacer le polariscope à biquartz P par le polariscope à teinte sensible P' et d'interposer normalement au faisceau lumineux le compensateur de Bravais TH dessiné en pointillé sur le

schéma précédent. Ce compensateur est orienté de façon que son axe soit parallèle au champ.

Mesure des retards. — La vibration incidente, polarisée à 45° des lignes de force du champ électrique uniforme, peut être décomposée en deux vibrations, l'une perpendiculaire et l'autre parallèle au champ; ces composantes subissent par leur passage à travers la liqueur mixte des retards inégaux dont on se propose de calculer la différence. Pour cela on met d'abord le compensateur au zéro, puis on produit le champ; les demi-lames du polariscope prennent des colorations différentes (rouge et bleue); on note la position relative de ces colorations (rouge au-dessus ou rouge au-dessous), et l'on déplace la lame mobile du compensateur jusqu'à ce qu'on ait ramené l'uniformité des teintes; soit n le nombre de divisions dont s'est déplacé le tambour; le retard δ est donné par la relation

$$\delta = \frac{n\lambda}{1300}.$$

Marche d'une expérience. — On constate d'abord, comme il a été dit, que les parois de la cuve en verre ne manifestent pas de biréfringence; puis, le liquide constituant seul étant versé dans la cuve, on produit le champ électrique et l'on vérifie que la lumière n'est pas modifiée par le phénomène de Kerr et qu'elle ne présente pas de biréfringence à sa sortie.

Après ces constatations on ajoute au liquide les particules cristallines, on agite la liqueur, et, en opérant dans le champ électrique primitif, on observe soit le dichroïsme, soit la biréfringence.

Le phénomène électro-optique ne se produit pas instantanément; un certain temps, quelques secondes avec les champs peu intenses, est nécessaire pour qu'il apparaisse, progresse et atteigne son maximum d'intensité; si l'on admet que l'action du champ électrique est purement

directrice, on peut attribuer la cause de ce retard au temps employé par les particules en suspension pour pivoter autour de leur centre de gravité et s'orienter selon les lignes de force du champ. L'expérience prouve, et ce résultat était facile à prévoir, que l'intensité maxima du phénomène est d'autant plus vite atteinte que le champ électrique est plus intense. Après la suppression du champ, la disparition n'est pas immédiate et suit en sens inverse les phases de l'apparition. Par ce caractère, ces phénomènes se différencient nettement du phénomène de Kerr, qui est instantané, ainsi que l'ont montré les expériences de M. Blondlot et de MM. Abraham et Lemoine; il paraît aussi différer du phénomène également instantané de M. Majorana, mais cette différence n'est qu'apparente, car il est probable que, dans ce dernier cas, la vitesse d'orientation des particules ultramicroscopiques est extrême et ne peut être facilement appréciée.

A chaque expérience, avant de produire le champ électrique, on observe s'il existe un dichroïsme spontané dû à l'action de la pesanteur, et l'on note le sens du phénomène. Il est rare qu'on constate une biréfringence spontanée toujours très faible.

Les diverses liqueurs mixtes, dans le cas des mesures quantitatives, ont été formées par l'association d'un même poids de solide à des volumes égaux des différents constituants liquides; le phénomène dépend, en effet, du nombre de particules cristallines, qui est proportionnel à leur poids total, et du milieu qui intervient seulement par l'espace qu'il occupe. Ce procédé de préparation m'a permis d'opérer autant que possible dans des conditions analogues avec les différentes liqueurs. A moins d'impossibilité due aux colorations ou à la nature du liquide précédent, j'ai employé la même cuve en prenant la précaution d'utiliser la même face et la même région.

Enfin, les indices de réfraction des liquides ont été

déterminés au moyen du réfractomètre à réflexion totale d'Abbe, et les indices des particules cristallines ont été déterminées par la méthode de Beck, qui consiste à viser au microscope ces particules immergées dans des liquides d'indice connu, et à observer le sens du déplacement de la ligne d'illumination qui borde les fragments solides, lorsqu'on fait varier légèrement la mise au point. En employant des liquides d'indice progressivement croissant, on forme une échelle d'indices permettant d'obtenir des limites supérieures et inférieures des indices du cristal observé.

CHAPITRE II.

Recherches expérimentales sur le dichroïsme électrique.

Dès le début de ces recherches, j'ai remarqué que les liquides doués de biréfringence dans un champ électrique présentaient aussi un dichroïsme électrique très net et le plus souvent un dichroïsme spontané appréciable.

Il était donc naturel d'étudier d'abord, au point de vue dichroïque, les nombreuses associations de substances solides et liquides reconnues par M. Meslin comme actives dans un champ magnétique. En observant ces liquides dans un champ électrique uniforme, j'ai reconnu que les liquides mauvais conducteurs étaient seuls susceptibles de former des groupements actifs : avec des liquides à faible constante diélectrique, de 2 à 5 environ, le phénomène est net et les mesures précises ; au delà de 5 et jusqu'à 7, l'observation est plus difficile ; de 7 à 9, le phénomène devient confus et, rare, et, pour toute valeur supérieure de la constante diélectrique du liquide, le phénomène n'apparaît plus ⁽¹⁾.

(¹) Cependant, la nitrobenzine, dont la constante diélectrique est voisine de 36, inactive au point de vue dichroïque, entre dans la composition de quelques liqueurs douées de biréfringence électrique, comme on le verra plus loin.

Il en résulte qu'un grand nombre de liqueurs actives dans le champ magnétique sont inactives dans le champ électrique, par suite de la trop grande conductibilité du constituant liquide. Ainsi, l'alcool amylique, qui est un des constituants les plus actifs dans le champ magnétique, est absolument inactif dans le champ électrique, à cause de la grandeur considérable de sa constante diélectrique, égale à 15. Les autres alcools, dont les constantes diélectriques sont supérieures à 15, ne pourront être employés dans le champ électrique; il en est de même pour les aldéhydes et les acétones, les acides, les bases et l'eau.

Les liquides actifs sont des composés organiques; la plupart ne renferment pas d'oxygène et appartiennent à la famille des carbures d'hydrogène gras ou aromatiques. Ils sont énumérés dans le Tableau ci-dessous avec leur constante diélectrique moyenne :

Liquides actifs.	Constante diélectrique.
Sulfure de carbone.....	Voisine de 2, mais légèrement variable avec l'origine des produits; toujours inférieure à 3.
Cinnamène.....	
Pseudo-cumène.....	
Benzine.....	
Toluène.....	
Xylène.....	
Térébène.....	
Tétrachlorure de carbone....	
Pétrole oriflamme.....	
Éther de pétrole à 65°.....	
Huile de vaseline.....	
Huile d'olive.....	3,1
Éther sulfurique.....	4,8
Acétate d'amyle.....	5,2
Aniline.....	7,2
Formiate d'éthyle.....	9

Les solides actifs présentent, sans exception, une structure *cristalline*. Les poudres amorphes, comme le lycopode, le tannin, l'amidon et les substances qui cristallisent

dans le système *cubique*, comme le sel marin, le chlorate de sodium, le chlorure d'ammonium, le nitrate de strontium, associés aux divers liquides actifs, n'ont jamais présenté de dichroïsme électrique. Il semble donc que la production du phénomène soit liée à une dissymétrie de la particule solide. Sous l'action des forces électriques, les axes de symétrie des particules cristallines s'orientent dans une même direction, et la lumière qui traverse ce milieu mixte, présentant dans son ensemble une structure analogue à celle d'un cristal, subit des modifications que décèle le polariscope.

Il ne paraît pas d'ailleurs exister de relation directe entre les caractères *chimiques* des substances associées et le signe du dichroïsme électrique. Ainsi, on trouve des résultats différents quand on forme des liqueurs mixtes avec un même liquide (sulfure de carbone) et des sels dérivés d'un même acide (benzoate de chaux, benzoate d'ammoniaque), ou des sels renfermant le même métal (carbonate de potasse, citrate de potasse); les liquides isomères (benzène, cinnamène), groupés avec un même solide (citrate de potasse), présentent également des dichroïsmes de signe contraire.

Le phénomène semble essentiellement dépendre de la forme et des dimensions des particules cristallines, de leur indice par rapport au milieu où elles sont disséminées et, d'une façon générale, de leur constitution *physique*.

J'ai observé l'action du champ électrique sur un très grand nombre de liqueurs mixtes, renfermant, comme constituants solides, d'abord les poudres cristallines actives dans le champ magnétique, puis d'autres encore dont la forme, la densité et l'indice me paraissaient susceptibles de produire le phénomène cherché. Le nombre des solides actifs est peu considérable; quelques-uns présentent le dichroïsme à un degré très faible et ne peuvent donner naissance qu'à deux ou trois liqueurs actives; j'ai rejeté

ces groupements impropres à fixer le sens du phénomène et je n'ai étudié que les solides formant plusieurs associations actives, à dichroïsme nettement observable.

Si le dichroïsme provient, comme nous le pensons, d'un phénomène optique dû à une orientation des particules cristallines, il y aura intérêt à observer en même temps la nature du dichroïsme magnétique et du dichroïsme spontané, et, grâce au rapprochement de ces trois séries d'observations sur les liqueurs actives dérivant d'un même solide, il sera plus aisé de mettre en évidence les lois générales du dichroïsme.

Les solides actifs sont d'origine minérale et organique, incolores ou colorés, susceptibles ou non de communiquer leur teinte au milieu dans lequel ils se trouvent disséminés.

Les principales substances colorantes actives, toutes d'origine organique, sont les suivantes :

l'hélianthine,
la chrysophénine,
l'acide picrique,

dont les constantes physiques sont mal déterminées.

Les principales substances minérales actives comprennent :

l'acide borique,
le bicarbonate de soude,
le gypse,
le mica.

Les constantes physiques de ces corps incolores sont mieux connues ; en particulier, les indices et les constantes diélectriques du gypse et du mica ont été déterminés avec précision. J'ai fait de nombreuses expériences avec le quartz et surtout le spath, dont les indices présentent des différences notables ; malheureusement, ces corps sont lourds et leurs poussières disséminées dans les divers

liquides actifs n'ont donné que quelques résultats, insuffisants pour être utilisés dans ces recherches.

Le gypse et surtout le mica m'ont fourni des observations importantes; grâce à sa structure feuilletée, on peut pulvériser le mica en fragments très ténus, de forme lamellaire, susceptibles de s'orienter sous l'action d'un champ uniforme peu intense. C'est pourquoi je me suis servi des liqueurs dérivées de ce corps pour étudier le dichroïsme et la biréfringence spontanés.

Enfin, parmi les composés organiques non colorants, figurent des carbures, des acides à fonctions mixtes, des phénols et des sels appartenant pour la plupart à la série aromatique. Ces substances sont les suivantes :

la naphthaline,
l'acide gallique,
l'acide pyrogallique,
le benzoate de chaux,
le benzoate d'ammoniaque,
le citrate de potasse.

Au lieu d'étudier successivement chacune de ces catégories qui correspondent à des propriétés physiques ou chimiques des corps, il est préférable de diviser, selon leur degré d'activité, les solides en deux classes; dans la première seront placées les substances qui forment des liqueurs mixtes actives avec tous les liquides énumérés plus haut; la deuxième classe contiendra les substances actives avec *quelques-uns* seulement de ces liquides : les indications fournies par ces dernières pourront être utilisées pour vérifier les lois établies à l'aide des premières.

Les résultats de l'étude qualitative du dichroïsme électrique (DE) sont inscrits dans deux Tableaux correspondant à ces deux classes de substances actives.

La première colonne de chacun de ces Tableaux contient les divers liquides rangés d'après la grandeur de leur indice; dans les colonnes suivantes sont inscrits les corps

cristallisés ainsi que leurs indices principaux ou les limites supérieures et inférieures de leurs indices, limites déterminées par la méthode de Beck, puis les signes du dichroïsme obtenu en associant chaque solide aux liquides de la première colonne.

I. — RECHERCHES QUALITATIVES.

1° DICHROÏSME ÉLECTRIQUE. — Examinons successivement les résultats inscrits dans les colonnes du Tableau I :

L'acide borique associé à des liquides d'indice élevé présente un dichroïsme électrique négatif, qui devient positif avec les liquides de faible indice, à partir de l'acétate d'amyle ; le changement de signe se produit lorsque l'acide borique est associé à un liquide dont l'indice est compris entre 1,440 et 1,401. Or, les indices de l'acide borique sont inférieurs à 1,463 et supérieurs à 1,401 ; il est naturel de penser que le phénomène s'annule pour des valeurs identiques des indices des deux constituants formant la liqueur mixte, et que le signe du dichroïsme est lié au signe de la différence des indices des substances associées.

Le citrate de potasse présente une variation analogue pour le dichroïsme électrique ; le phénomène s'annule lorsque le liquide possède un indice compris entre les nombres 1,545 et 1,504. Les valeurs limites des indices du citrate de potasse sont d'ailleurs 1,552 (indice de la nitrobenzine) et 1,504.

Comme pour l'acide borique, le changement de signe paraît avoir lieu quand les deux constituants ont des indices égaux.

Le benzoate de chaux, dont les indices sont compris entre les nombres 1,552 et 1,504, est affecté d'un dichroïsme électrique qui change de signe lorsque ce solide est associé à un liquide d'indice voisin de 1,545.

TABLEAU I.

LIQUEURS.	INDICES.	$1,403 > n > 1,401$ Acide borique.		$1,552 > n > 1,504$ Citrate de potasse.		$1,552 > n > 1,504$ Benzoate de chaux.		$1,633 > n > 1,552$ Benzoate d'ammoniaque.		$1,633 > n > 1,552$ Acide gallique.		$1,633 > n > 1,552$ Acide pyrogallique.	
		DS.	DE.	DS.	DE.	DS.	DE.	DS.	DE.	DS.	DE.	DS.	DE.
Sulfure de carbone.....	1,633	0	—	0	—	+	—	—	—	0	—	0	+
Aniline.....	1,588	+	—	+	—	+	—	+	—	0	—	0	0
Cinnamène.....	1,565	+	—	+	—	0	—	+	—	+	—	+	—
Benzène (1).....	1,504	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—
Pseudo-cumène.....	1,490	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—
Térébène.....	1,472	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—
Tétracélorure de carbone ..	1,463	+	—	—	—	0	—	+	—	+	—	+	—
Chloroforme.....	1,446	+	—	—	—	0	—	+	—	+	—	+	—
Pétrole lampant.....	1,440	+	—	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—
Acétate d'amyle ..	1,401	0	+	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—
Amylène.....	1,382	—	+	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—
Éther de pétrole.....	1,377	—	+	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—
Éther sulfurique.....	1,356	—	+	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—

(1) Les solides actifs dans le benzène ont manifesté la même propriété dans le toluène et le xylène, et les divers dichroïsmes obtenus avec ces trois liquides ont toujours présenté le même signe.

Le benzoate d'ammoniaque présente un dichroïsme électrique positif avec le sulfure de carbone, puis négatif avec les autres liquides; le dichroïsme change de signe si l'on associe le benzoate d'ammoniaque, dont les indices sont inférieurs à 1,633 et supérieurs à 1,552, à un liquide d'indice convenable compris entre 1,633 et 1,588.

L'acide gallique et *l'acide pyrogallique*, dont les indices sont compris entre les nombres 1,633 et 1,552, possèdent un dichroïsme électrique qui s'annule pour un milieu d'indice voisin de 1,588.

Les liqueurs mixtes provenant de l'association des liquides et des solides inscrits dans le Tableau II jouissent de propriétés analogues : l'hélianthine, dont l'indice est supérieur à 1,633, c'est-à-dire à l'indice de tous les liquides, donne naissance à des liqueurs dont le dichroïsme électrique ne peut s'annuler et reste invariable; il en est de même pour les liqueurs mixtes dérivées de la chrysophénine.

Les changements de signe du dichroïsme électrique de *l'acide picrique* et de la naphthaline semblent se produire encore pour des associations de constituants de même indice; la vérification est plus précise avec le bicarbonate de soude (entre 1,446 et 1,463). Enfin, cette propriété se retrouve dans l'étude du *gypse*, dont les indices sont connus avec exactitude.

De l'examen des résultats expérimentaux inscrits dans les Tableaux I et II il résulte donc que le dichroïsme électrique est affecté de signes variables avec les éléments groupés ensemble, mais aussi que les changements de signe de ce dichroïsme se produisent toujours dans les mêmes circonstances, savoir; lorsque l'indice du milieu ambiant devient égal à un indice convenable du solide constituant, compris entre les indices extrêmes de ce solide.

Avec des liquides d'indices supérieurs ou inférieurs à

cet indice spécial, le dichroïsme électrique garde un signe constant. Le signe du dichroïsme électrique est donc lié à celui de la différence des indices des substances associées.

Comme le dichroïsme électrique est dû à une inégale modification des composantes principales de la lumière, on peut supposer que le sens de cette modification dépend aussi des valeurs relatives des indices du solide anisotrope suivant la direction du champ et suivant la direction perpendiculaire.

Par suite, deux liqueurs mixtes formées par l'association de deux solides S et S' d'indices n'_s et n'_s , et d'un même liquide L d'indice n_L pourront présenter des dichroïsmes des sens contraires, quoique les différences $n'_s - n_L$ et $n'_s - n_L$ soient de même signe, si les différences des indices de chacun de ces deux solides suivant la direction du champ et la direction perpendiculaire ne sont pas de même signe.

Ainsi les indices du benzoate de chaux et du benzoate d'ammoniaque sont inférieurs à l'indice du sulfure de carbone; cependant les dichroïsmes que forment ces deux solides avec ce liquide sont de signes contraires (Tableau I).

Remarque. — Par analogie avec les phénomènes magnéto-optiques étudiés par M. Meslin, j'ai été amené à rechercher si le signe du dichroïsme électrique était affecté par la valeur relative des constantes diélectriques des milieux associés: j'ai fait un grand nombre d'expériences en employant d'abord des constituants liquides à faible constante diélectrique, comme le sulfure de carbone, le térébène, puis des constituants liquides à constante diélectrique progressivement élevée comme l'aniline ($K = 7,5$), le formiate d'éthyle ($K = 9$), l'alcool amylique ($K = 15$), la nitrobenzine ($K = 36$), sans réussir à mettre en évidence l'influence de ces constantes. A mesure que la valeur de la constante diélectrique s'élève, on constate que le rôle de la conductibilité électrolytique prend de l'importance et les indications du polariscope deviennent moins nettes :

aussi les conclusions déduites de ces expériences sont-elles moins certaines que celles qui se déduisent des observations précédentes. Elles sont d'ailleurs conformes aux résultats théoriques, comme nous l'établirons dans la troisième Partie, où nous démontrerons que l'action d'un champ électrique uniforme est uniquement directrice et que les phénomènes d'induction électrostatique sont indépendants de la nature du milieu ambiant.

En désignant par n l'indice des liquides, par n' l'indice moyen du solide anisotrope associé, par n'_h et n'_v les indices de ce solide suivant la direction du champ et la direction perpendiculaire, il résulte des considérations précédentes que le signe du dichroïsme électrique est donné par le signe du produit

$$(n' - n)(n'_h - n'_v),$$

dans lequel le facteur $n'_h - n'_v$, qui ne peut s'annuler si le solide est anisotrope, conserve un signe constant pour les liqueurs dérivées d'un même solide.

D'où la règle suivante : le signe du dichroïsme électrique d'une liqueur mixte active s'obtient en multipliant la différence des deux indices du solide suivant la direction du champ et la direction perpendiculaire par la différence des indices des deux constituants.

Soit, par exemple, la liqueur mixte acide borique et sulfure de carbone; l'expérience prouve que $n'_h - n'_v$ est positif : comme $n' - n$ est négatif, le dichroïsme électrique sera négatif; le dichroïsme sera au contraire positif avec l'amylène, puisque $n' - n$ est alors positif.

2° COMPARAISON DU DICHROÏSME ÉLECTRIQUE ET DU DICHROÏSME SPONTANÉ. — Le signe du dichroïsme spontané (DS) a été inscrit dans les Tableaux I et II à côté du dichroïsme électrique (DE) correspondant, toutes les fois qu'il a été possible de faire cette double détermination.

Si l'on compare les deux dichroïsmes électrique et

spontané des liqueurs mixtes dérivées d'un même solide, on remarque qu'ils présentent dans tous les cas des signes *contraires*. Ainsi, les liqueurs dérivées de l'acide borique ont un dichroïsme spontané positif lorsque l'indice du constituant liquide est élevé et un dichroïsme spontané négatif lorsque cet indice est faible; or c'est l'inverse qu'on a observé pour le dichroïsme électrique. Cette opposition de signes peut être constatée dans les différentes colonnes des Tableaux I et II.

On voit aussi que le changement de signe des deux dichroïsmes se produit en même temps. Ainsi, le dichroïsme spontané des liqueurs dérivées du citrate de potasse passe du positif au négatif lorsque le milieu ambiant possède un indice compris entre 1,545 et 1,504, tandis que pour une valeur d'indice comprise entre les mêmes limites le dichroïsme électrique passe du négatif au positif. Les autres liqueurs mixtes présentent la même propriété, comme on peut le constater en parcourant les Tableaux I et II.

De cette comparaison il résulte que les signes des dichroïsmes électrique et spontané demeurent constants jusqu'à ce que les deux indices des constituants aient pris des valeurs égales; alors il se produit un changement de signe simultané dans les deux dichroïsmes, dont le signe reste désormais invariable.

Il semble donc que la force directrice, champ électrique ou pesanteur, n'intervienne que pour orienter les particules cristallines, et que le phénomène observé soit uniquement dû à l'action de la lumière incidente sur les deux milieux en contact. Or, le champ électrique (horizontal dans ces expériences) et le champ de la pesanteur, rectangulaires entre eux, impriment aux particules des orientations différentes, mises en évidence par les signes contraires des dichroïsmes; mais, par raison de symétrie, ces orientations ne peuvent être que la direction du champ

et la direction perpendiculaire : nous verrons plus loin que les particules de forme allongée ou lamellaire, et c'est la forme des particules actives, placées dans un champ électrique uniforme, se dirigent suivant les lignes de force de ce champ ; nous devons conclure que, sous l'action de la pesanteur, les particules cristallines se placent parallèlement à la direction verticale.

Comme le signe du dichroïsme électrique, le signe du dichroïsme spontané dépend de la valeur algébrique de la différence des indices des deux constituants associés ; par un raisonnement semblable à celui qui a été fait dans le cas du dichroïsme électrique, on établirait que ce signe dépend aussi de la différence des indices du solide anisotrope suivant l'horizontale et la verticale.

Le signe du dichroïsme spontané sera encore donné par le signe du produit

$$(n' - n)(n'_h - n'_v).$$

D'après les résultats expérimentaux, la différence $n'_h - n'_v$ paraît avoir un signe invariable pour des liqueurs dérivées d'un même solide, et le signe du dichroïsme spontané ne variera qu'avec la différence $n' - n$.

Reprenons l'association acide borique et sulfure de carbone : $n' - n$ est négatif, $n'_h - n'_v$ est aussi négatif, car la particule est devenue verticale par la substitution du champ de la pesanteur au champ électrique, le produit est donc positif ; il serait négatif, si l'on considérait la liqueur mixte formée par l'acide borique et l'amylène.

3° COMPARAISON DU DICHROÏSME ÉLECTRIQUE ET DU DICHROÏSME MAGNÉTIQUE. — Les expériences de M. Meslin ont démontré que le signe du dichroïsme magnétique dépendait de la différence des constantes magnétiques et de la différence des indices des deux constituants de la liqueur mixte ; or nous avons vu que le signe du dichroïsme électrique, dans les conditions où il a été observé, n'était pas

affecté par la différence des constantes diélectriques des constituants.

Pour comparer l'action du champ magnétique et du champ électrique, nous choisirons des liqueurs actives dont la différence des constantes magnétiques conserve un même signe, lorsqu'on fait varier le liquide constituant.

En se reportant au Tableau de classement des liquides et des cristaux, au point de vue de leur susceptibilité magnétique, publié par M. Meslin (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 1438), on voit que la chrysophénine possède un pouvoir magnétique inférieur à celui de tous les liquides employés dans mes expériences, tandis que l'hélianthine, le bicarbonate de soude et l'acide borique sont doués d'un coefficient de susceptibilité magnétique supérieur à celui des liquides considérés. Comme la chrysophénine et l'hélianthine ont des indices supérieurs à ceux des milieux ambiants, il en résulte que le dichroïsme magnétique des liqueurs dérivées de la chrysophénine sera constamment négatif, tandis que le dichroïsme magnétique de l'hélianthine sera constamment positif, sans que le phénomène puisse s'annuler.

De même le bicarbonate de soude et l'acide borique donneront un dichroïsme magnétique négatif avec les liquides d'indice supérieur à leur indice, et un dichroïsme positif avec les liquides d'indice inférieur. On constate encore, comme pour le dichroïsme électrique, que le changement de signe se produit lorsque les indices des constituants associés sont égaux.

Les résultats expérimentaux invoqués dans cette comparaison ont été inscrits dans le Tableau III, où le dichroïsme magnétique est désigné par (DM). On voit qu'en employant de telles liqueurs, la règle du changement de signe du dichroïsme s'applique dans le champ magnétique comme dans le champ électrique.

En observant le dichroïsme magnétique des principales

TABLEAU III.

LIQUIDES.	INDICES.	$n > 1,633$. Chrysophénine.			$n > 1,633$. Hélianthine.			$1,472 > n > 1,446$. Bicarbonat de soude			$1,463 > n > 1,401$. Acide borique.			$1,633 > n > 1,592$. Benzoate d'ammoniaque.		
		DS.	DE.	DM.	DS.	DE.	DM.	DS.	DE.	DM.	DS.	DE.	DM.	DS.	DE.	DM.
Sulfure de carbone.....	1,633	0	+	—	+	—	+	—	+	—	0	—	—	—	—	—
Aniline.....	1,588	"	"	"	"	"	"	+	+	—	+	—	—	+	—	—
Cinnamène.....	1,545	"	+	—	+	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—
Benzène.....	1,504	"	+	—	"	—	—	"	"	—	+	—	—	—	—	—
Pseudo-cumène.....	1,490	"	"	"	"	—	—	"	"	—	+	—	—	+	—	—
Térébène.....	1,472	"	+	—	"	—	—	"	"	—	+	—	—	+	—	—
Tétrachlorure de carbone.....	1,463	"	+	—	"	—	—	"	—	—	+	—	—	+	—	—
Chloroforme.....	1,445	"	+	—	"	—	—	"	—	—	+	—	—	—	—	—
Pétrole lampant.....	1,440	"	"	"	"	"	"	+	"	—	+	—	—	—	—	—
Acétate d'amyle.....	1,401	"	"	"	"	"	"	"	"	—	0	—	—	"	"	"
Amylène.....	1,382	"	"	"	"	"	"	+	"	—	—	—	—	"	"	"
Éther de pétrole.....	1,377	"	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	"
Éther sulfurique.....	1,356	"	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	"

liqueurs actives dans le champ électrique, on constate que le citrate de potasse et le benzoate de chaux présentent des dichroïsmes électrique et magnétique de même signe et que le benzoate d'ammoniaque, l'acide gallique et l'acide pyrogallique présentent des dichroïsmes de signes contraires : la règle du changement de signe est vérifiée pour ces liqueurs. Le dichroïsme magnétique des liqueurs dérivées du benzoate d'ammoniaque est inscrit dans le Tableau III.

En général, comme l'ont prouvé les expériences de M. Meslin, le signe du dichroïsme magnétique dépend aussi du signe de la différence $\mu' - \mu$ des coefficients de susceptibilité magnétique du liquide et du solide associés ; or la variation $\mu' - \mu$ est corrélative d'une orientation perpendiculaire des particules cristallines ; il en résulte que la différence $n'_h - n'_v$ des indices du solide, suivant le champ magnétique et la normale au champ, est liée aux variations de $\mu' - \mu$, et que le signe du dichroïsme magnétique est encore donné par le signe algébrique du produit

$$(n' - n)(n'_h - n'_v).$$

Conséquences. — De cette étude comparative nous pouvons déduire les conséquences suivantes :

1° Les trois dichroïsmes électrique, spontané, magnétique, sont des manifestations d'un même phénomène dont le signe est donné par le signe algébrique du produit

$$(n' - n)(n'_h - n'_v).$$

2° Les trois dichroïsmes présentent ce caractère commun de s'annuler lorsque les indices des deux constituants de la liqueur mixte sont égaux ; mais, si la différence $n'_h - n'_v$ conserve un signe invariable dans les dichroïsmes électrique et spontané, il n'en est pas de même dans le dichroïsme magnétique, où son changement

de signe provient d'un changement de signe de la différence des coefficients de susceptibilité magnétique des deux constituants de la liqueur mixte.

3° La comparaison des signes du dichroïsme spontané ou électrique permet de distinguer le cas où le phénomène varie par suite d'une égalité d'indices des deux milieux, du cas où cette variation est due à un changement dans les valeurs respectives des susceptibilités magnétiques des substances associées.

II. — RECHERCHES QUANTITATIVES.

Après avoir mis en évidence l'existence et le signe du dichroïsme électrique, on peut se proposer de résoudre expérimentalement un certain nombre de problèmes, en utilisant, comme élément de mesure, la rotation du plan de polarisation.

Étudions successivement l'influence de l'association des constituants, de l'épaisseur traversée, de la concentration et de l'intensité du champ sur le degré de dichroïsme des liqueurs actives. Cette influence se manifeste par une rotation du plan de polarisation de la lumière incidente.

a. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA LIQUEUR. — Quand on emploie des liqueurs dichroïques non biréfringentes, on constate que la rotation du plan de polarisation ne dépasse pas 2° pour une épaisseur de 1^{cm} de liqueur concentrée. Le bicarbonate de soude est le constituant solide fournissant les liqueurs dichroïques non biréfringentes les plus intenses; cependant, la rotation du plan de polarisation est très faible avec l'aniline, la nitrobenzine et le pseudo-cumène; elle est de 2° environ pour 1^{cm} de liqueur traversée avec le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

Quand on recherche l'effet dichroïque produit par les liqueurs biréfringentes, il faut d'abord compenser le

retard et transformer la polarisation elliptique en polarisation rectiligne. En opérant comme il a été dit plus haut, on détermine le degré de dichroïsme de ces liqueurs par la valeur de l'angle dont a tourné le nicol polarisateur.

Pour les liqueurs très actives dérivées de l'acide borique contenues dans des cuves de 4^{cm} d'épaisseur, cet angle est de 3° environ; si l'on associe à ce solide le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, on obtient des nombres plus élevés et voisins de 7°.

Le citrate de potasse, le benzoate de chaux, l'acide gallique donnent des résultats du même ordre de grandeur.

Les liqueurs dérivées du benzoate d'ammoniaque présentent un dichroïsme plus intense, comme le montre le Tableau suivant (cuve de 2^{cm}) :

Liquides.	Rotations en degrés.
Sulfure de carbone.....	8°
Aniline.....	5,5
Benzène.....	3
Chloroforme.....	4,5
Pétrole.....	2,5

La rotation du plan de polarisation s'effectue dans un sens ou en sens inverse suivant le signe du dichroïsme; ainsi la rotation est positive avec le sulfure de carbone et négative avec les autres liquides.

Aucune règle générale n'a été mise en évidence par la comparaison des résultats obtenus avec les diverses liqueurs; on peut seulement remarquer que toutes les liqueurs biréfringentes présentent un dichroïsme très marqué.

b. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR TRAVERSÉE. — J'ai utilisé pour ces mesures et celles qui suivent la liqueur benzoate d'ammoniaque et sulfure de carbone qui fournit les plus

grandes rotations. En employant des cuves de différentes épaisseurs, j'ai constaté que le dichroïsme variait proportionnellement à l'épaisseur du liquide traversé. Voici les résultats obtenus en liqueur concentrée :

Épaisseur en centimètres ...	1	2	4
Rotation en degrés	4,5	8	15

c. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION. — Le dichroïsme varie proportionnellement à la concentration. Cette règle est une conséquence de la précédente, puisque le phénomène augmente avec le nombre de particules en suspension dans le liquide.

d. INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DU CHAMP. — Le benzoate d'ammoniaque et le sulfure de carbone, dans une cuve de 2^{cm} d'épaisseur, donnent les résultats suivants :

Longueur de l'étincelle							
en millimètres.....	1	3	5	7	9	10	12
Rotation du plan de polarisation en degrés ...	3	4	5,5	7,3	8	8	8

Le dichroïsme croît avec l'intensité du champ et tend vers une limite qu'il atteint lorsque la distance des sphères du micromètre à étincelles est de 9^{mm} environ (1).

D'ailleurs, nous établirons, avec plus de précision, des lois analogues dans l'étude de la biréfringence électrique, et nous tâcherons alors d'interpréter ces divers résultats.

(1) M. Majorana a établi des lois semblables pour les substances douées de pouvoir rotatoire bimagnétique; nous les avons mentionnées page 8.

CHAPITRE III.

Étude expérimentale de la biréfringence électrique.

Les liqueurs mixtes qui présentent une biréfringence sous l'action du champ électrique sont aussi douées de dichroïsme et les résultats les plus nets de l'étude expérimentale de la biréfringence électrique ont été fournis par les liqueurs inscrites dans le Tableau I, les plus actives au point de vue dichroïque; il semble donc qu'il existe un certain lien entre ces deux phénomènes.

Les retards des deux composantes principales de la lumière primitivement polarisée sont obtenues avec précision au moyen du polariscope et du compensateur de Bravais; ils sont évalués en divisions du tambour du compensateur et, par suite, en longueurs d'onde de la radiation jaune du sodium.

Avant d'étudier comparativement la biréfringence des liqueurs mixtes, il est d'abord nécessaire de rechercher les variations du retard en fonction de l'intensité du champ, de l'épaisseur de liqueur traversée par le faisceau lumineux et de la concentration de la liqueur, afin de déterminer les conditions expérimentales où l'on doit se placer pour obtenir des résultats comparables et certains.

a. INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DU CHAMP ÉLECTRIQUE. —

La distance des sphères métalliques égales entre lesquelles éclate l'étincelle d'induction est liée à la différence de potentiel de ces sphères et, par suite, des deux plateaux du condensateur entre lesquels est placée la cuve de verre contenant la liqueur. Je vais indiquer quelques-uns des résultats fournis par des liqueurs mixtes de composition et de concentration différentes; je désignerai par H la distance en centimètres des plateaux du condensateur, par D la distance en millimètres des sphères du micro-

mètre à étincelles et par δ le retard évalué en divisions du tambour du condensateur.

1. Acide borique et chloroforme. $H = 6^{\text{cm}}, 2$:

D, en millimètres.....	0,5	1	2	4	6	10
δ	35	70	85	95	95	95

2. Mêmes constituants; concentration plus forte (acide borique 0^g, 3, chloroforme 50^{cm}³) :

D	0,5	1	2	3	5	10	15
δ	150	320	340	360	370	380	380

3. Acide borique et pétrole. $H = 6^{\text{cm}}, 2$:

D.....	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20
δ	30	50	60	65	65	70	70	70	72	75	75

4. Mêmes constituants. On peut aussi rechercher les variations du retard en laissant la longueur d'étincelle invariable et en écartant les plateaux du condensateur.

Avec une longueur d'étincelle de 5^{mm} on trouve :

H, en centimètres.....	6,2	8	10	12,4	14
δ	70	60	55	50	50

5. Acide borique et térébène. $H = 6^{\text{cm}}, 2$. Faible concentration :

D.....	1	2	3	4	5	6	7	8
δ	40	50	60	70	75	75	75	75

6. Mêmes constituants. Concentration plus forte (acide borique 0^g, 3, térébène 50^{cm}³).

V exprime la différence de potentiel des deux sphères du micromètre en unités électrostatiques C. G. S.

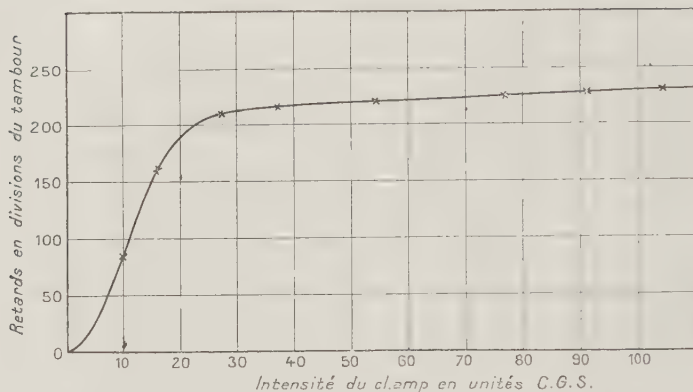
D..	0,5	1	2	3	5	8	10	12	15	20
V...	10	16,1	27,5	37,3	54,6	77,0	84,7	91,0	97,8	104,5
δ ...	85	160	210	215	220	225	225	230	230	230

C.

4

Cette variation de δ en fonction de l'intensité du champ est représentée graphiquement (*fig. 3*).

Fig. 3.



Il résulte de ces expériences les conséquences suivantes :

1° La différence de marche des deux composantes principales de la lumière polarisée augmente d'abord très rapidement avec l'intensité du champ électrique, puis avec plus de lenteur pour des intensités du champ toujours croissantes, et se fixe bientôt à une valeur constante. La courbe représentative de ces variations, ayant comme abscisses les intensités du champ et comme ordonnées les retards correspondants, s'élève rapidement et presque en ligne droite à partir de l'origine, puis s'incurve et se transforme en une droite parallèle à l'axe des abscisses ⁽¹⁾.

(¹) On trouve pour la variation de δ en fonction de l'intensité du champ électrique une courbe dont l'allure est identique à celle de la variation de l'aimantation du fer doux en fonction de l'intensité d'un champ magnétique dont il subit l'action. Les liqueurs mixtes, formées par des particules conductrices disséminées dans des liquides isolants, se rapprochent en effet, par leur constitution, des milieux hypothétiques imaginés par Mossoti et Faraday pour expliquer les phénomènes d'induction électrostatique et magnétique. L'analogie des courbes précédentes est une vérification expérimentale de ces hypothèses.

Le dernier des exemples précédents (n° 6) montre que la valeur constante de δ est atteinte si l'étincelle a 12^{mm} de longueur, c'est-à-dire si la différence de potentiel est de 91 unités électrostatiques C. G. S.

MM. Cotton et Mouton (*Comptes rendus*, t. CXLI, p. 349) ont observé une variation analogue du retard en fonction de l'intensité du champ, en étudiant l'action d'un champ magnétique sur la solution colloïdale dite *fer Bredig*.

2° L'intensité du champ nécessaire pour atteindre la valeur constante du retard est d'autant plus faible, pour une même liqueur, que cette liqueur est moins concentrée.

Ainsi, avec le groupement acide borique et chloroforme, une longueur d'étincelle de 4^{mm} est suffisante lorsque la liqueur est peu concentrée (n° 1), tandis qu'une longueur de 10^{mm} est nécessaire lorsque la liqueur est plus concentrée (n° 2).

De même, avec le groupement acide borique et térébène, la longueur minima d'étincelle produisant la constance de δ est de 5^{mm} en liqueur peu concentrée (n° 5) et de 12^{mm} en liqueur plus concentrée (n° 6).

On peut d'ailleurs remarquer que les liqueurs d'égale concentration (nos 2 et 6), dérivant d'un même constituant solide (acide borique), atteignent la valeur constante de leurs retards respectifs pour des longueurs d'étincelle sensiblement égales.

3° Les particularités précédentes s'expliquent par l'action directrice du champ électrique : dès que cette action se manifeste, un certain nombre de particules anisotropes s'orientent suivant les lignes de force; si l'intensité du champ vient à augmenter, de nouvelles particules se placent comme les premières, et ainsi de suite jusqu'à ce que toutes les particules soient orientées.

Alors le phénomène, qui a grandi avec le nombre de

particules orientées, conserve désormais une valeur invariable; quelque grande que soit l'intensité du champ. D'ailleurs, plus les particules en suspension dans le liquide seront nombreuses, plus leurs mouvements seront gênés par les chocs et les frottements et plus l'action nécessaire à leur orientation totale devra être énergique; l'expérience prouve, en effet, que le retard constant est atteint plus rapidement dans les liqueurs à faible concentration que dans les liqueurs à forte concentration et à mêmes constituants.

Deux liqueurs d'égale concentration doivent donc présenter un retard constant pour d'égales valeurs de l'intensité du champ; les légères différences observées peuvent être attribuées à l'inégale résistance qu'oppose le milieu ambiant au déplacement de la particule.

Ainsi l'acide borique, dont la densité est 1,54, s'orientera plus facilement dans le chloroforme de densité 1,502 que dans le térébène de densité 0,864 : l'étincelle de longueur minima est, en effet, un peu plus courte avec le chloroforme (10^{mm}) qu'avec le térébène (12^{mm}), comme le montrent les exemples 2 et 6.

b. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA LIQUEUR MIXTE. — Si l'on place dans le champ électrique des épaisseurs croissantes d'une même liqueur mixte, les retards éprouvés par les deux composantes principales augmentent avec le nombre de particules en suspension dans la liqueur. En employant des cuves de verre de même largeur, mais dont les longueurs (dimensions parallèles à la direction du faisceau lumineux) étaient de 1^{cm} , 2^{cm} , 5 et 4^{cm} , et un champ assez intense pour produire le retard maximum, j'ai obtenu les résultats suivants :

Acide borique et térébène (concentration faible) :

Épaisseur de la cuve, en centimètres.....	1	2,5	4
Retard en divisions du tambour, δ	43	105	170

Acide borique et pétrole (concentration 0^g,3 d'acide borique pour 50^{cm}³ de pétrole) :

Épaisseur de la cuve, en centimètres.....	1	2,5	4
Retard en divisions du tambour, δ	60	155	260

Les valeurs de δ sont, dans ces deux exemples, proportionnelles aux nombres 1, 2,5 et 4, c'est-à-dire aux épaisseurs de liqueur mixte traversées par la lumière.

C. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE LA LIQUEUR. — Comme le milieu ambiant n'intervient que par son indice, le retard croît seulement avec le nombre de particules disséminées dans la liqueur et l'on prévoit que l'influence de la concentration doit être analogue à celle de l'épaisseur de la liqueur. Cette prévision est confirmée par les deux exemples qui suivent :

Benzoate d'ammoniaque et sulfure de carbone.

Poids de benzoate associé à 25 ^{cm} ³ de liquide..	100	200	400
Retard en divisions du tambour, δ	35	70	155

Acide borique et térébène.

Poids d'acide borique associé à 50 ^{cm} ³ de liquide..	100	150	300
Retard en divisions du tambour, δ	75	120	230

Le retard δ croît donc proportionnellement à la concentration; mais, dans ce cas encore, une limite est imposée par l'opacité de la liqueur.

Remarque. — M. Majorana a établi, comme il a été dit dans l'exposé de ses travaux, la formule suivante, qui exprime les résultats de ses recherches sur les liquides actifs dans un champ magnétique :

$$\beta = K \frac{l(\varepsilon - 1)H^2 \lambda_{Na}^2}{\lambda^2},$$

où β est la biréfringence, H l'intensité du champ, l l'épaisseur du liquide traversé normalement aux lignes de force,

$\delta - 1$ la concentration et K une constante variable avec les liquides, mais très petite.

Les lois de la biréfringence électrique sont identiques en ce qui concerne l'influence de l'épaisseur de liquide traversée et l'influence de la concentration ; les variations de δ sont aussi analogues si l'on se place dans les mêmes conditions. Le fer Bravais, employé par M. Majorana, renferme en effet un nombre infini de particules colloïdales, et le nombre de particules orientées croît sans cesse avec l'intensité du champ, tandis que le nombre des particules en suspension dans les liqueurs mixtes est limité et l'action du champ ne peut croître quand ces particules sont toutes orientées. D'ailleurs la courbe représentant les variations de δ , en fonction de l'intensité du champ, affecte, pour des champs très faibles, la forme parabolique qu'indique la formule de Majorana, et cette analogie tient à ce que nous nous plaçons alors dans le cas où le nombre de particules non orientées est très grand par rapport à celui des particules qui ont subi l'action directrice du champ.

En tenant compte de ces remarques, on peut dire qu'il y a identité entre les lois des deux phénomènes. Nous démontrerons que la constante K , dont M. Majorana a seulement constaté la variation avec les divers liquides, dépend des deux indices des constituants et de certaines valeurs des indices des particules anisotropes.

d. ÉTUDE QUALITATIVE DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE.

— Comme il a été dit dans l'exposé des méthodes et la description des appareils utilisés, la polarisation elliptique, qui est une conséquence de la biréfringence des liqueurs mixtes, est observée au moyen d'un polariscope de Bravais, dont les axes des deux moitiés du bilame sont respectivement parallèles et perpendiculaires à la direction des lignes de force, la ligne de leur jonction étant horizontale. Si la lumière reçue sur le polariscope est polarisée

rectilignement à 45° , l'image du bilame présente uniformément la teinte sensible; mais, si l'on interpose sur le trajet de la lumière polarisée une substance biréfringente, les deux moitiés de la lame se colorent de teintes différentes: la moitié supérieure est rouge et la moitié inférieure est bleue quand la composante parallèle au champ prend un retard sur la composante perpendiculaire; c'est l'aspect présenté par le bilame avec la liqueur mixte acide borique et térébène; nous conviendrons, par analogie avec les propriétés semblables d'une lame cristalline uniaxe parallèle à l'axe, que la biréfringence est alors *positive*; la biréfringence *négative* sera caractérisée par une disposition inverse des couleurs du bilame.

Après avoir constaté que la cuve ne présente pas de biréfringence due à la trempe du verre, on excite le champ, on compense le retard en tournant le tambour dans le sens convenable et on lit le nombre de divisions dont il a tourné lorsque la teinte sensible du bilame est rétablie; on connaît ainsi le retard δ . Il n'est pas nécessaire de tenir compte de la biréfringence spontanée, car l'action directrice de l'électricité détruit l'action directrice bien plus faible de la pesanteur, sans qu'il soit utile d'employer le compensateur pour annuler la biréfringence spontanée; d'ailleurs, cette biréfringence est toujours très faible et se manifeste rarement.

Pour obtenir δ avec la plus grande précision, j'ai employé des cuves de 4^{cm} à 6^{cm} de longueur avec des concentrations qui me permettaient d'observer nettement le phénomène; le champ était assez intense pour produire le retard maximum. J'ai inscrit dans le Tableau IV les substances qui m'ont fourni une biréfringence électrique notable; en regard du signe de la biréfringence, j'ai placé le signe du dichroïsme électrique afin, de faciliter la comparaison des deux phénomènes. De l'examen de ce Tableau il résulte les conséquences suivantes :

TABLEAU IV.

LIQUIDES.	INDICES.	$1,463 > n > 1,401$ Acide borique.		$1,552 > n > 1,504$ Citrate de potasse.		$1,552 > n > 1,504$ Benzoate de chaux.		$1,633 > n > 1,552$ Benzoate d'ammoniaque.		$1,633 > n > 1,552$ Acide gallique.		$1,633 > n > 1,552$ Acide pyrogallique.	
		DE.	δ.	DE.	δ.	DE.	δ.	DE.	δ.	DE.	δ.	DE.	δ.
Sulfure de carbone.....	1,633	—	+	—	+	—	+	+	—	+	—	+	—
Aniline.....	1,588	—	+	—	+	—	0	+	—	0	—	0	—
Cinnamène.....	1,545	—	+	—	+	—	0	—	—	—	—	—	—
Benzène.....	1,504	—	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Pseudo-cumène.....	1,490	—	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Térébène.....	1,472	—	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Tétrachlorure de carbone...	1,463	—	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Chloroforme.....	1,446	—	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Pétrole lampant.....	1,440	—	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Acétate d'amyle.....	1,440	+	+	+	0	+	0	—	—	—	—	—	—
Amylène.....	1,401	+	+	+	0	+	0	—	—	—	—	—	—
Éther de pétrole.....	1,382	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Éther sulfureux.....	1,377	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
	1,356	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—

1° Le retard δ peut, soit conserver un signe constant avec toutes les liqueurs dérivées d'un même solide (cas de l'acide borique, du citrate de potasse, du benzoate d'ammoniaque), soit changer de signe quand l'indice du milieu ambiant atteint une valeur convenable (cas du benzoate de chaux, de l'acide gallique et de l'acide pyrogallique).

Si l'on examine au microscope ces diverses particules cristallines, on constate qu'après la pulvérisation le benzoate de chaux, le citrate de potasse, l'acide gallique et l'acide pyrogallique se présentent sous la forme de tables planes rectangulaires, plus ou moins étroites, à surface spéculaire; les poussières d'acide borique sont de forme lamellaire, mais irrégulière et moins plane; celles du benzoate d'ammoniaque, également irrégulières, sont limitées par des surfaces d'aspect rugueux.

Il paraît donc vraisemblable d'attribuer le changement de signe à des phénomènes de réflexion. Si le citrate de potasse, malgré la structure plane et régulière de ses particules, ne présente pas de changement de signe, cette exception peut provenir du défaut d'expériences effectuées avec des liqueurs composées de ce corps et de liquides à bas indice. Le citrate de potasse, en effet, à cause de sa grande densité, tombe rapidement au fond de la cuve, surtout quand le liquide associé est de bas indice, et par suite de faible densité. Dans l'exposé de la théorie de ces phénomènes, nous essayerons de donner une explication de ces particularités.

2° Le changement de signe de la biréfringence est indépendant du changement de signe du dichroïsme électrique. Quand le retard ne conserve pas un signe constant, pour des liqueurs dérivées d'un même solide le changement de signe se produit avec des constituants liquides dont les indices sont inférieurs aux indices des constituants liquides avec lesquels on observe un changement de signe du dichroïsme.

Ainsi, le dichroïsme électrique du benzoate de chaux passe du positif au négatif lorsqu'il est associé au cinnamène d'indice 1,545 et la biréfringence change de signe lorsque le benzoate est associé au pétrole d'indice 1,440.

De même le dichroïsme et la biréfringence de l'acide gallique et de l'acide pyrogallique changent respectivement de signe quand les liquides associés possèdent des indices voisins de 1,588 et 1,472. Dans ces différents exemples, les rapports $\frac{1,545}{1,440}$ et $\frac{1,588}{1,472}$ des indices des constituants dont l'association produit le changement de signe sont sensiblement égaux et voisins de 1,075.

3° Si le dichroïsme et la biréfringence électriques des liqueurs actives dérivées d'un même solide ne changent pas de signe pour un même constituant liquide, ces deux grandeurs ne sont cependant pas complètement indépendantes l'une de l'autre : quand on ne considère que les liqueurs douées d'une biréfringence à signe constant et formées par un liquide d'indice inférieur à celui du solide en suspension, la remarque formulée par M. Majorana dans l'étude des propriétés magnéto-optiques de certains échantillons de fer dialysé est vérifiée, et la vibration la plus lente est aussi la plus absorbée (acide borique, citrate de potasse, benzoate d'ammoniaque). D'ailleurs, la remarque de M. Majorana n'est que partiellement vérifiée avec les liqueurs dont la biréfringence change de signe, lorsque l'indice du constituant liquide atteint une certaine valeur (benzoate de chaux, acide gallique et acide pyrogallique) (1).

(1) Dans un Mémoire paru récemment dans les *Annales de Chimie et de Physique* (juin et juillet 1907), MM. Cotton et Mouton démontrent, en se plaçant dans un cas particulier simple, qu'il doit y avoir exception à la règle de M. Majorana pour les liqueurs mixtes possédant à la fois le dichroïsme et la biréfringence magnétiques, si le liquide est plus réfringent que les particules cristallines (p. 330, note 3); leur théorie s'applique aussi aux phénomènes électro-optiques, mais

Il semble donc exister entre le dichroïsme et la biréfringence électriques un lien assez faible, et, dans un Chapitre ultérieur, nous essayerons de rechercher les origines distinctes de ces deux phénomènes.

e. COMPARAISON QUALITATIVE DES BIRÉFRINGENCES ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE. — La biréfringence électrique n'a pas été observée par M. Meslin, non seulement à cause des trop grandes dimensions des particules des liqueurs employées, mais aussi à cause de la faible valeur de la biréfringence présentée par les liqueurs les plus actives dans le champ magnétique.

Ainsi le chlorate de potasse et l'alcool amylique, qui forment une liqueur à dichroïsme magnétique très intense, ne manifeste qu'une biréfringence magnétique difficilement mesurable, quoiqu'on opère avec des particules très petites.

La plupart des liqueurs actives étudiées par M. Meslin dans le champ magnétique n'ont présenté aucune biréfringence électrique; mais inversement les liqueurs *biréfringentes* dans le champ électrique ont présenté une biréfringence magnétique appréciable, et le Tableau V, où sont inscrits les résultats qualitatifs obtenus, permet de comparer la biréfringence produite par le champ électrique et par le champ magnétique sur les *mêmes* liqueurs.

1° Le retard δ' observé dans le champ magnétique, comme le retard δ , ne suit pas la règle de l'indice du dichroïsme; les divers exemples du Tableau V montrent que δ' conserve le même signe lorsque les constituants liquides varient (acide borique, citrate de potasse), et que δ' s'annule en même temps que δ (benzoate de chaux, acide gallique, acide pyrogallique).

2° Lorsque les dichroïsmes magnétique et électrique sont

on conçoit qu'étant établie dans l'hypothèse d'un constituant solide de structure spéciale, elle n'explique pas certaines particularités que présentent les liqueurs mixtes de nature plus complexe.

de même signe (acide borique, citrate de potasse, benzoate de chaux), les biréfringences magnétique et électrique sont aussi affectées du même signe; si δ change de signe (benzoate de chaux et pétrole), δ' change également de signe.

3° Lorsque les dichroïsmes magnétique et électrique sont de signes contraires (acide gallique, acide pyrogallique), les biréfringences magnétique et électrique sont de signes contraires. Cependant le benzoate d'ammoniaque semble présenter une exception, car les retards δ et δ' sont de même signe, sauf avec le sulfure de carbone et l'aniline, tandis que les dichroïsmes (Tableau III) sont de signes contraires. Ce désaccord provient sans doute du rôle que jouent dans les phénomènes magnéto-optiques les constantes magnétiques des substances associées.

Le champ électrique et le champ magnétique provoquent donc des phénomènes de biréfringence analogues au point de vue qualitatif; nous verrons qu'il en est de même au point de vue quantitatif.

f. ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE.

— Les expériences quantitatives présentent des difficultés à cause du nombre, des dimensions et de la forme des particules disséminées au sein du liquide. Afin d'opérer dans des conditions aussi comparables que possible, je n'ai employé que des poudres cristallines passées à travers des tamis à mailles de plus en plus fines, et j'ai préparé chaque liqueur dérivée d'un même solide en associant un poids déterminé de ce solide à un même volume des divers liquides.

L'observation est particulièrement délicate quand les différences de densité du liquide et du solide sont considérables; il faut alors opérer très vite et répéter l'expérience un grand nombre de fois.

La comparaison des résultats obtenus avec des liqueurs actives formées par un même liquide associé à divers

solides est impossible, à cause de la forme des fragments, du degré du poli de leur surface et plus généralement de leur constitution physique; aussi, j'ai employé dans chaque série d'expériences la concentration qui m'a paru la plus favorable à l'observation précise du retard.

Les mesures ont été faites avec des cuves de différentes dimensions; les résultats mentionnés dans le Tableau VI ont été obtenus avec une cuve de forme cubique, ayant 4^{cm} de côté à l'intérieur. Le champ était assez intense pour produire dans chaque cas le retard maximum.

Les valeurs de δ sont exprimées en divisions du tambour du compensateur de Bravais; 100 divisions correspondent à un tour complet du tambour, c'est-à-dire à un retard égal à $\frac{\lambda}{13}$; les déterminations sont exactes à 4 divisions près et ramenées au multiple de 5 le plus voisin de la division lue en regard de l'index fixe.

Les mesures les plus précises et les plus nombreuses ont été faites avec l'*acide borique*, qui fournit des liqueurs actives dans toute l'étendue de l'échelle des liquides; les nombres inscrits dans le Tableau VI ont été obtenus avec des liqueurs formées de 0^g, 3 d'acide borique cristallisé et de 50^{cm³} de liquide. On voit que le retard δ est d'abord faible lorsque l'indice du milieu est élevé; sa valeur est de 35 divisions du tambour avec le sulfure de carbone, mais δ augmente quand l'indice du milieu décroît; il passe par un maximum pour une valeur de l'indice comprise entre 1,463 et 1,446 (indices du tétrachlorure de carbone et du chloroforme), puis décroît rapidement en même temps que l'indice et prend une valeur de 30 divisions quand le liquide constituant est l'éther sulfurique d'indice 1,356.

Si l'on remarque que les indices de l'acide borique ont pour limites supérieure et inférieure les nombres 1,463 et 1,401, on voit que le maximum de δ a lieu pour une

TABLEAU VI.

LIQUEURS.	INDICES	1,633 > n > 1,601. Acide borique. δ .	1,552 > n > 1,506. Citrate de potasse. δ .	1,552 > n > 1,504. Benzoate de chaux. δ .	1,633 > n > 1,552. Benzoate d'ammoniaque. δ .	1,633 > n > 1,552. Acide gallique. δ .
Sulfure de carbone.....	1,633	+ 35	inappréciable	+ 260	— 155	— 50
Aniline.....	1,588	+ 60	— 50	+ 310	— 145	— 150
Nitrobenzine.....	1,552	"	"	+ 200	— 130	— 70
Cinnamène.....	1,545	+ 110	+ 195	+ 175	— 125	"
Benzène.....	1,504	+ 185	+ 255	+ 113	100	— 20
Pseudo-cumène.....	1,490	+ 100	+ 245	+ 80	"	0
Térébène.....	1,472	+ 230	+ 100	+ 60	— 85	0
Tétrachlorure de carbone.	1,463	+ 380	+ 70	+ inappréciable	— 80	+ 65
Chloroforme.....	1,446	+ 380	+ 70	+ inappréciable	— 70	+ 55
Pétrole lampant.....	1,440	+ 260	0	0	— 40	+ 45
Acétate d'amyle.....	1,401	+ 140	0	inappréciable	inappréciable	"
Éther de pétrole.....	1,377	+ 75	"	— 50	0	"
Éther sulfurique.....	1,356	+ 30	"	— 35	"	+ 100

valeur de l'indice du liquide constituant égale à l'un des indices du solide ou voisine de ces indices. La valeur δ est alors donnée par 380 divisions du tambour, soit en longueur d'onde de la lumière du sodium

$$\delta = \frac{380}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0\lambda,29.$$

D'autre part, les nombres 380 obtenus avec le tétrachlorure de carbone et le chloroforme sont bien plus élevés que les nombres obtenus avec les liquides de l'échelle immédiatement supérieurs ou inférieurs, savoir : 230 et 260 obtenus avec le térébène et le pétrole lampant; il est possible que l'égalité de densité de ces divers liquides et de l'acide borique ait exagéré quelque peu cette grande différence, que j'ai retrouvée, d'ailleurs, dans chaque série d'expériences. Voici, en effet, le Tableau de ces densités :

Densité du térébène.....	0,864
» du tétrachlorure de carbone...	1,601
» du chloroforme.....	1,502
» du pétrole lampant.....	0,807
» de l'acide borique cristallisé...	1,540

Quelque rapidement qu'on opère, il peut arriver que des particules d'acide borique tombent au fond de la cuve avec le térébène et le pétrole, tandis qu'elles se maintiennent en suspension dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone; mais, si cette cause est susceptible de diminuer légèrement la différence des retards 280 et 260, par exemple, elle n'a aucune influence sur le sens nettement établi du phénomène; d'ailleurs, on voit que la liqueur acide borique et sulfure de carbone à constituant liquide lourd (densité du sulfure de carbone = 1,263) n'introduit qu'un faible retard de 35 divisions.

Remarque. — En mélangeant des volumes égaux de chloroforme et de tétrachlorure de carbone, on obtient un liquide dont la densité est égale à celle de l'acide borique; les particules flottent dans le mélange et s'orientent sous l'action de champs peu intenses (¹).

Quand les particules ont des dimensions assez grandes, elles forment en s'accolant des lignes parallèles au champ uniforme; certaines de ces files de particules se déposent sur les faces de la cuve et rendent toute observation impossible. J'ai constaté ce phénomène, qui met en évidence l'orientation des particules, en employant des champs très intenses produits par une machine de Wimshurst (²).

Le *citrate de potasse* suit une variation analogue à celle de l'acide borique, il présente un maximum vers le benzène; comme l'étude du dichroïsme indique un changement de signe entre ce liquide et le cinnamène, on peut encore dire que le maximum de δ se produit lorsque les deux constituants de la liqueur ont des indices égaux ou sensiblement égaux. Le citrate de potasse, plus lourd que l'acide borique, ne donne pas de résultats appréciables avec les liquides légers tels que le pétrole et

(¹) Les liqueurs constituées par l'association de l'acide borique et du chloroforme ou du tétrachlorure de carbone manifestent un dichroïsme spontané qui disparaît si l'on associe l'acide borique à un mélange de ces deux liquides ayant une densité égale à celle de l'acide borique. Cette expérience démontre nettement que le dichroïsme spontané est bien produit par l'action de la pesanteur, puisque le phénomène disparaît lorsqu'on compense par la poussée l'effet de la gravité.

(²) L. Rayleigh a démontré (*Phil. Mag.*, t. XXXIV, 1892, p. 481) que si un milieu renferme des obstacles cylindriques dont les axes sont tous parallèles entre eux, comme le serait un ensemble de fils tendus, ce milieu doit être biréfringent. Or, un tel milieu est réalisé quand on supprime l'action de la pesanteur sur les particules d'une liqueur mixte; dans le cas général, les files des particules sont déformées et rompues sous l'action simultanée des champs électrique et gravifique; néanmoins, ces milieux se rapprochent des milieux théoriques de L. Rayleigh et ils sont doués de biréfringence.

l'éther sulfurique; après agitation de la liqueur, on doit opérer rapidement pour mesurer δ .

Les liqueurs employées contenaient 0^g,5 de citrate pour 50^{cm³} de liquide; la valeur du retard maximum est égale à $\frac{255}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0^{\lambda}, 19$.

Le *benzoate de chaux*, dont les indices sont compris entre 1,552 et 1,504, présente un maximum lorsqu'on l'associe à l'aniline d'indice 1,588; ce résultat montre que le maximum de δ se produit avec un milieu d'indice un peu supérieur au plus grand indice du solide.

Le retard change de signe avec le pétrole lampant d'indice 1,440; les deux valeurs trouvées en associant au benzoate de chaux l'éther de pétrole et l'éther sulfurique sont insuffisantes, à cause de la faible densité des liquides et de la petite valeur du retard, pour fixer le sens du phénomène *après* le changement de signe; il semble, cependant, que δ décroît avec l'indice du milieu.

Les liqueurs dérivées du benzoate de chaux renfermaient 0^g,2 de benzoate pour 50^{cm³} de liquide; les particules de ce solide ont la forme de tables planes rectangulaires très minces qui s'orientent facilement et forment des liqueurs à biréfringence nette et mesurable avec précision.

Le retard maximum observé est $\frac{310}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0^{\lambda}, 24$ environ.

Le *benzoate d'ammoniaque* présente une variation analogue à celle des corps précédents; le maximum de δ a lieu entre l'aniline et le sulfure de carbone, pour une valeur d'indice de la particule voisine de la valeur de l'indice du sulfure de carbone. Les liqueurs étaient formées par l'association de 0^g,8 de benzoate d'ammoniaque et de 50^{cm³} de liquide.

Le retard maximum est $\frac{155}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0^{\lambda}, 12$.

L'*acide gallique* présente un retard maximum avec le sulfure de carbone; mais, comme ce corps est un peu soluble dans l'aniline et la nitrobenzine, les valeurs de δ présentent quelque incertitude, quand on emploie ces constituants. Après le changement de signe, δ semble légèrement décroître avec l'indice du milieu; cependant la liqueur acide gallique-éther sulfurique a donné des retards exprimés par 100 divisions du tambour.

Dans les liqueurs employées, l'acide gallique était disséminé, dans les divers liquides, dans la proportion de 05,5 d'acide pour 50^{cm³} de liquide. Le maximum de δ se produit lorsque l'indice du milieu est 1,633, limite supérieure des indices de l'acide gallique; il est égal à

$$\frac{250}{100} \times \frac{\lambda}{13} = 0\lambda, 19.$$

Les variations de la biréfringence de l'*acide pyrogallique* sont identiques à celles de l'acide gallique; mais, ce corps étant plus ou moins soluble dans la plupart des liquides associés, toute mesure quantitative devient incertaine et les résultats obtenus ne sont pas inscrits au Tableau VI.

Remarque. — Il est intéressant de constater que le benzoate de chaux, le benzoate d'ammoniaque et l'acide gallique donnent naissance à des liqueurs biréfringentes lorsqu'on les associe à la nitrobenzine, dont la constante diélectrique est élevée et voisine de 36.

On peut expliquer ces cas exceptionnels, en remarquant que la nitrobenzine est particulièrement sensible à l'action électrostatique, et qu'elle présente le phénomène de Kerr pour de faibles différences de potentiel.

En employant la nitrobenzine comme constituant liquide, je n'ai pas observé de biréfringence électrique avant l'introduction des particules cristallines; sans doute parce que l'épaisseur du liquide traversé par les rayons solaires était insuffisante pour que le phénomène de Kerr

ait pu se manifester. D'ailleurs, les valeurs de δ , nettement différentes en grandeur et en signe quand on fait varier la nature du solide associé à la nitrobenzine, permettent de conclure que le phénomène observé n'est pas dû à la biréfringence électrique de ce liquide.

Des expériences précédentes on peut déduire les conséquences suivantes :

1° La biréfringence électrique varie pour un même solide avec les liquides qui lui sont associés; elle est d'autant plus grande que la différence entre les indices de deux constituants est plus faible. Néanmoins, le maximum ne se produit pas toujours lorsque l'un des indices du solide et l'indice du liquide sont égaux; il se produit quelquefois lorsque le milieu ambiant possède un indice légèrement supérieur au plus grand indice du solide (cas du benzoate de chaux).

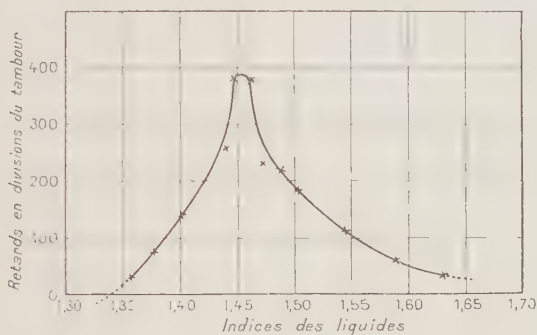
2° Les courbes représentatives de la variation des retards des liqueurs mixtes dérivées d'un même solide en fonction de l'indice du milieu ambiant, construites en prenant pour ordonnées les retards et pour abscisses les indices des liquides, présentent un maximum avec des abaissements plus ou moins rapides de part et d'autre de ce maximum.

La courbe de l'acide borique est particulièrement intéressante, parce que les deux branches de courbe qui précèdent et suivent le maximum peuvent être déterminées par un grand nombre de points (*fig. 4*); ces branches sont à peu près symétriques par rapport à l'ordonnée maxima; celle qui correspond aux faibles indices, à pente un peu plus rapide, coupe l'axe des abscisses au point 1,337.

Or, le dichroïsme des liqueurs dérivées de l'acide borique change de signe lorsque l'indice du liquide associé varie de 1,401 à 1,440; en supposant que le changement ait lieu pour la valeur 1,43, on trouve que le quotient

$\frac{1,43}{1,337} = 1,07$: on peut remarquer que pour les liqueurs mixtes, dont la biréfringence change de signe, les quo-

Fig. 4.



tients analogues ont des valeurs très voisines (1,075).

Il est probable que le changement de signe aurait été constaté pour l'acide borique s'il avait été possible de former des liqueurs actives avec des liquides d'indice inférieur à 1,337, avec de l'eau par exemple.

3° La comparaison des retards introduits par les diverses liqueurs actives montre que les liqueurs dérivées du benzoate d'ammoniaque sont les moins biréfringentes; elles sont au contraire les plus dichroïques, comme on l'a vu dans l'étude qualitative du dichroïsme électrique.

D'autre part, les liqueurs les plus biréfringentes dérivées de l'acide borique sont très peu dichroïques; le dichroïsme et la biréfringence paraissent donc se produire, pour une même liqueur, dans des proportions inverses, de telle sorte que l'un des phénomènes soit maximum lorsque l'autre est minimum. Or l'examen microscopique indique que les particules de benzoate d'ammoniaque sont moins polies et plus dissemblables entre elles que les particules d'acide borique; c'est sans doute cette différence de struc-

ture et de forme qui modifie la nature du phénomène observé.

g. COMPARAISON QUANTITATIVE DE LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE ET DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE. — Après avoir constaté l'existence de la biréfringence magnétique dans les liqueurs à particules très fines, j'ai été amené à faire des expériences quantitatives dans le champ magnétique uniforme, de façon à comparer les valeurs du retard pour les mêmes liqueurs placées dans les deux champs.

Les principales liqueurs actives dans le champ électrique inscrites dans le Tableau VI sont aussi actives dans le champ magnétique, et l'expérience prouve que non seulement les variations du retard sont analogues, mais que les valeurs de ces retards sont presque identiques. Le Tableau comparatif suivant est relatif aux liqueurs dérivées de l'acide borique; on désigne par δ et δ' les valeurs des retards dans le champ électrique et dans le champ magnétique.

Liquides.	Indices.	δ .	δ' .
Sulfure de carbone.....	1,633	35	30
Aniline.....	1,588	60	50
Benzène.....	1,504	185	160
Pseudo-cumène.....	1,490	220	320
Térébène.....	1,472	230	260
Tétrachlorure de carbone..	1,463	380	400
Chloroforme.....	1,446	380	410
Pétrole lampant.....	1,440	260	245
Acétate d'amyle.....	1,401	140	160
Éther sulfurique.....	1,356	30	40

La concordance est aussi satisfaisante avec le benzoate de chaux, le citrate de potasse et l'acide gallique.

De cette comparaison on peut conclure que les mêmes liqueurs mixtes, placées dans un champ électrique ou dans un champ magnétique uniformes, polarisent elliptique-

ment la lumière et dans *les mêmes proportions*. L'identité est donc complète, au point de vue quantitatif comme au point de vue qualitatif, entre les phénomènes électro-optiques et magnéto-optiques qu'on vient d'étudier.

h. COMPARAISON DE LA BIRÉFRINGENCE SPONTANÉE ET DE LA BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE. — Les phénomènes optiques dus à l'action directrice de la pesanteur, souvent visibles au polariscope, sont rarement assez intenses pour être mesurés avec exactitude; la poussée du liquide ambiant sur les particules cristallines et les forces moléculaires (capillarité, viscosité) interviennent pour diminuer ou modifier l'effet du champ de la pesanteur.

Les résultats précédents obtenus avec les liqueurs actives étant trop peu nombreux pour me permettre d'établir les lois de la biréfringence spontanée, j'ai réussi à établir ces lois en étudiant les liqueurs mixtes dérivées du mica : les particules de ce corps, grâce à leur grande densité et à leur structure lamellaire, s'orientent facilement sous l'action de la gravité. Pour obtenir des particules très fines, il suffit de râper à la lime des feuilles de mica, puis de pulvériser ces fragments déjà petits dans un mortier et de passer la poudre dans des tamis à mailles de plus en plus étroites. Les liqueurs sont constituées par l'association de 375^{mg} de mica et de 50^{cm^3} de liquide; elles sont placées dans une cuve en verre de 4^{cm} d'épaisseur.

J'ai observé successivement l'action de la pesanteur, du champ électrique et du champ magnétique sur chacune de ces liqueurs : au point de vue qualitatif, le dichroïsme et la biréfringence sont identiques dans ces deux derniers champs; mais il est préférable pour les mesures quantitatives d'employer le champ magnétique qui fournit des valeurs plus précises. Nous désignerons par DS et DM les dichroïsmes spontané et magnétique, par δ_s et δ_m les valeurs du retard évalué en divisions du tambour du compensateur dans le champ de la pesanteur et dans le champ

magnétique. Le Tableau suivant résume les résultats de ces expériences :

Liquides.	Indices.	DS.	DM.	δ_s .	δ_m .
Sulfure de carbone.....	1,633	+	—	—200	+240
Aniline.....	1,588	o	+	—180	+160
Nitrobenzine.....	1,552	—	+	—140	+130
Benzène.....	1,504	—	+	—80	+105
Térébène.....	1,472	—	+	—60	+90
Chloroforme.....	1,446	—	+	—20	+40
Pétrole lampant.....	1,440	—	+	o	+20
Acétate d'amyle.....	1,401	—	+	o	o

On peut remarquer que δ_s et δ_m sont constamment de signes contraires, mais que le signe de chacun d'eux reste le même quel que soit le liquide associé au mica.

De l'examen de ces résultats il résulte que l'analogie est complète entre les phénomènes spontanés et les phénomènes magnétique et électrique correspondants présentés par les liqueurs mixtes. Les lois précédemment énoncées s'appliquent donc à *tout champ uniforme* susceptible de produire l'orientation des particules cristallines.

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE THÉORIQUE DES LIQUEURS MIXTES PLACÉES DANS UN CHAMP ÉLECTRIQUE UNIFORME.

CHAPITRE PREMIER.

De l'action directrice du champ électrique.

Les phénomènes de dichroïsme et de biréfringence que nous venons d'étudier expérimentalement supposent une orientation préalable des particules sous l'action du champ électrique; nous sommes donc amené à rechercher l'orientation que prennent, dans un champ électrique, des corps de forme et de structure moléculaire différentes, mobiles dans des milieux doués de constante diélectrique supérieure ou inférieure à celle des corps.

Or, les formules théoriques relatives à l'équilibre des diélectriques ont été vérifiées surtout pour des milieux de très faible constante diélectrique, inférieure à celle des solides qui s'y déplacent; nous nous proposons, dans ce Chapitre, de rappeler brièvement les résultats connus et de les compléter par l'étude expérimentale de l'équilibre des diélectriques doués d'une constante diélectrique inférieure à celle du milieu où ils sont plongés. Nous examinerons successivement les diélectriques *isotropes* et les diélectriques *anisotropes*.

I. — DIÉLECTRIQUES ISOTROPES.

Ces corps peuvent être divisés en deux catégories : ceux dont les dimensions ont à peu près la même valeur et qui se rapprochent de la forme sphérique, et ceux dont une dimension est prépondérante (ellipsoïde allongé, lamelle, aiguille) et qui se rapprochent de la forme *cylindrique*.

1. *Action d'un champ électrique sur les diélectriques de forme sphérique.*

On sait ⁽¹⁾ que, dans un champ uniforme, une sphère est en équilibre dans toutes les régions du champ, quel que soit le signe de la différence $K' - K$, K' étant la constante diélectrique du corps sphérique et K la constante diélectrique du milieu ambiant.

Si le champ n'est pas uniforme, le diélectrique se déplace vers le point où la force est maxima lorsque $K' - K$ est positif, et vers le point où la force est minima lorsque $K' - K$ est négatif.

Pour vérifier expérimentalement ces résultats dans le cas où la constante diélectrique du milieu est la plus élevée, j'ai construit un niveau à bulle d'air, dont le liquide constituant est un isolant à constante diélectrique faible, mais cependant toujours supérieure à celle de l'air; ce niveau est placé dans un champ électrique produit par une machine de Wimshurst.

a. CHAMP UNIFORME. — Les deux pôles de la machine sont réunis aux deux plateaux d'un condensateur plan entre lesquels le niveau à bulle d'air occupe une position quelconque par rapport à la direction des lignes de force : on n'observe aucun déplacement de la bulle gazeuse lorsque la machine est mise en activité.

b. CHAMP NON UNIFORME. — Les pôles de la machine sont mis en communication avec deux sphères métalliques entre lesquelles est placé, perpendiculairement à la ligne axiale, le niveau à bulle d'air; l'équilibre de la bulle étant établi, on constate, dès que la machine fonctionne, que

⁽¹⁾ MASCART, *Électricité et Magnétisme*, 2^e édition, t. I, p. 203 et suiv.

la bulle gazeuse éprouve une répulsion et s'éloigne de la partie axiale du champ ⁽¹⁾.

On obtient des résultats particulièrement nets avec des liquides doués d'une constante diélectrique très faible (voisine de 2), comme le sulfure de carbone, la benzine, l'essence de térébenthine, l'essence et l'éther de pétrole.

Si la constante diélectrique du liquide constituant augmente, le phénomène perd de sa netteté et finit par disparaître. Ainsi le déplacement de la bulle d'air est à peine sensible avec l'éther sulfurique de constante égale à 4 environ; il devient nul avec l'acétate d'amylo, qui possède une constante diélectrique un peu plus élevée et voisine de 5.

Remarque. — Il m'a paru intéressant de rechercher les analogies que présentent les phénomènes d'induction électrostatique et les phénomènes d'induction magnétique. Dans ce but, j'ai construit des niveaux à bulle d'air avec des liquides doués d'une constante magnétique positive, c'est-à-dire supérieure à celle de l'air : les dissolutions concentrées de sulfate de nickel, de sulfate ferreux, de perchlorure de fer jouissent de cette propriété.

Ces divers niveaux étant successivement placés entre les pôles d'un électro-aimant de Faraday, dans une direction perpendiculaire à la ligne des pôles, la bulle s'éloignait de la ligne axiale lorsqu'on lançait le courant et qu'on produisait ainsi un champ magnétique non uniforme.

D'ailleurs, en employant des niveaux constitués avec des liquides tels que le sulfure de carbone et la benzine dont la constante magnétique est négative, on observait une attraction de la bulle d'air vers la ligne axiale du champ.

⁽¹⁾ Cette action répulsive a été observée par M. Puccianti, au moyen d'un dispositif différent (*Nuovo Cimento*, décembre 1902).

2. *Action d'un champ électrique sur les diélectriques de forme cylindrique.*

On démontre ⁽¹⁾ qu'un ellipsoïde isotrope placé dans un champ uniforme est en équilibre stable lorsque son grand axe est parallèle au champ. Cette propriété subsiste, quel que soit le signe de la différence $K' - K$ des constantes diélectriques de l'ellipsoïde et du milieu ambiant.

Quand l'ellipsoïde est placé dans un champ non uniforme, on doit distinguer deux cas :

a. $K' - K > 0$. — L'ellipsoïde est en équilibre en un point du champ où la force est maxima ; son grand axe est alors tangent à la ligne de force passant par ce point.

b. $K' - K < 0$. — L'ellipsoïde est en équilibre en un point du champ où la force est minima, et son grand axe est alors dirigé suivant la normale en ce point à la ligne de force correspondante.

Pour vérifier ⁽²⁾ ces résultats théoriques, j'ai construit de petits cylindres de faible section en ébonite et en paraffine ; j'ai employé aussi de très minces tubes en paraffine fermés aux extrémités et contenant de l'air.

Comme il importait d'observer seulement l'orientation des diélectriques, ces cylindres étaient suspendus par leur centre de gravité à des fils de soie maintenus verticaux par un petit poids tenseur, ou encore ils reposaient par leur milieu sur des aiguilles verticales formant pivot ; ils pouvaient ainsi s'orienter dans un plan horizontal.

Placés dans un champ électrique *uniforme*, ces cylin-

(1) MASCART, *Électricité et Magnétisme*, 2^e édition, t. I, p. 212 et suiv. et p. 422 et 423 (en appliquant aux phénomènes d'induction électrostatique la théorie des phénomènes d'induction magnétique).

(2) MM. Grœtz et Fömm ont observé qu'un ellipsoïde, un disque ou un barreau soumis à un champ électrostatique uniforme tendaient à orienter leur plus grande dimension dans la direction du champ (*Wiedemann's Annalen*, t. LIII-LIV, 1895).

Voir aussi : BEAULARD, *Journal de Physique*, 1906, p. 166 et 167.

dres se sont orientés parallèlement au champ, quelle que soit la valeur relative de la constante diélectrique du milieu, ainsi que l'indiquait la théorie.

L'expérience prouve qu'on ne peut d'ailleurs employer des liquides de constante diélectrique supérieure à 5, car alors les courants de convection et la conductibilité du liquide empêchent toute observation du phénomène. M. Bouty a démontré, en effet, que la conductibilité électrolytique des substances isolantes croît bien plus rapidement que la constante diélectrique ⁽¹⁾.

Dans un champ électrique *non uniforme*, les cylindres isolants s'orientaient nettement dans le sens des lignes de force, lorsque la constante diélectrique du milieu était plus faible que celle du cylindre; mais, dans le cas contraire, le phénomène était confus et la position d'équilibre des cylindres était variable, bien que la tendance générale d'orientation fût plutôt la direction des lignes de force que la direction normale à ces lignes. On peut encore attribuer ces résultats incertains à la conductibilité électrolytique du liquide employé.

Ces expériences permettent de conclure que, pour des diélectriques de forme cylindrique, les phénomènes *diadiélectriques* sont bien moins nets que les phénomènes *diamagnétiques* obtenus dans les mêmes conditions.

Remarque. — Si l'on n'utilise que des champs électriques uniformes (c'est le cas de mes expériences), les seules substances isolantes isotropes susceptibles d'être orientées appartiennent à la forme cylindrique; sous l'action du champ, l'axe du cylindre se place parallèlement aux lignes de force, quel que soit le signe de la différence $K' - K$ des constantes diélectriques du solide et du liquide ambiant.

(1) BOUTY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXVII, 1892, pages 62 et suiv.

II. — DIÉLECTRIQUES ANISOTROPES.

Je n'étudierai que l'équilibre des diélectriques anisotropes ayant un *très petit volume* v .

Soit F la valeur du champ au point occupé par un tel corps qu'on peut considérer comme placé dans un champ uniforme si l'on n'observe qu'une orientation ou de faibles déplacements (cas des particules cristallines des liqueurs mixtes). Il suffit donc de rechercher les conditions de l'équilibre des diélectriques anisotropes dans le cas d'un champ uniforme.

1. *Action d'un champ électrique uniforme
sur les diélectriques anisotropes de forme sphérique.*

Désignons par a, b, c ($a > b > c$) les valeurs des constantes diélectriques relatives aux trois directions principales du corps sphérique et par K la constante diélectrique du milieu; on démontre ⁽¹⁾ que l'énergie potentielle du corps a pour expression

$$W = - \frac{v F^2}{2} (\alpha^2 H_a + \beta^2 H_b + \gamma^2 H_c),$$

où α, β, γ sont les cosinus des angles que fait le champ F avec les directions principales. H_a, H_b, H_c ont respectivement pour valeur

$$H_a = \frac{3}{4\pi} \frac{a - K}{a + 2K},$$

$$H_b = \frac{3}{4\pi} \frac{b - K}{b + 2K},$$

$$H_c = \frac{3}{4\pi} \frac{c - K}{c + 2K}.$$

Les positions d'équilibre stable dans le champ sont

⁽¹⁾ MASCART, *Électricité et Magnétisme*, 2^e édition, t. I, p. 785.

déterminées par les valeurs de α, β, γ qui rendent W minimum.

Si l'on suppose que les constantes diélectriques principales a, b, c sont supérieures à la constante diélectrique K du milieu ambiant, H_a, H_b, H_c sont positifs et W passera par un minimum lorsque l'expression

$$\alpha^2 H_a + \beta^2 H_b + \gamma^2 H_c$$

prendra sa valeur maximum, c'est-à-dire comme

$$H_a > H_b > H_c,$$

lorsque

$$\alpha = 1, \quad \beta = \gamma = 0.$$

Si l'on suppose, au contraire, que les constantes a, b, c sont inférieures à K , H_a, H_b, H_c sont négatifs, mais, en valeur absolue, on a

$$H_a < H_b < H_c.$$

L'expression $\alpha^2 H_a + \beta^2 H_b + \gamma^2 H_c$ est alors négative, par suite W est positif et devient encore minimum lorsque $\alpha = 1, \beta = \gamma = 0$.

On trouverait un résultat identique en supposant que la valeur de K est comprise entre les valeurs extrêmes des constantes diélectriques principales du corps sphérique.

De cette analyse on doit donc conclure que l'orientation d'une sphère anisotrope dans un champ électrique *uniforme* est indépendante de la nature du milieu ambiant. Dans tous les cas, une sphère anisotrope mobile se déplacera de façon que l'axe de plus grand pouvoir inducteur s'oriente parallèlement aux lignes de force du champ.

2. Action d'un champ électrique uniforme sur les diélectriques anisotropes de forme cylindrique.

Nous supposerons que les directions principales du corps anisotrope coïncident avec ses axes de figure. Les

conditions d'équilibre d'un ellipsoïde et, par suite, d'un corps de forme cylindrique peuvent être établies par des considérations théoriques analogues à celles qui ont été utilisées pour l'équilibre des corps de forme sphérique. On trouve l'expression suivante de l'énergie potentielle :

$$W' = - \frac{e E^2}{2} (\alpha^2 H_l + \beta^2 H_m + \gamma^2 H_n),$$

où H_l , H_m , H_n ont respectivement pour valeur

$$H_l = \frac{l - K}{4\pi K + (l - K)L},$$

$$H_m = \frac{m - K}{4\pi K + (m - K)M},$$

$$H_n = \frac{n - K}{4\pi K + (n - K)N};$$

l , m , n sont les constantes diélectriques principales de l'ellipsoïde;

K la constante diélectrique du milieu ambiant;

L , M , N des constantes déterminées par les rapports des axes de l'ellipsoïde et indépendantes de la valeur absolue de ces axes.

En désignant par a , b , c les valeurs des demi-axes inégaux de l'ellipsoïde, si $a > b > c$, on a

$$L < M < N.$$

Cela posé, comme les dénominateurs de H_l , H_m , H_n sont toujours positifs ⁽¹⁾, le signe de ces expressions est

(1) Pour démontrer cette propriété, il suffit d'établir qu'il existe entre L , M , N la relation suivante :

$$L + M + N = 4\pi.$$

En effet, si l'on désigne par e une variable indépendante, on obtient pour L , M , N les expressions (MASCART, *Électricité*, 2^e édition, t. I,

donné uniquement par le signe du numérateur. La recherche des conditions d'équilibre, c'est-à-dire du minimum de W' , dépend, dans le cas le plus général, des

p. 84)

$$L = 2\pi abc \int_0^\infty \frac{dv}{\sqrt{(a^2+v)(b^2+v)(c^2+v)}} \frac{1}{a^2+v},$$

$$M = 2\pi abc \int_0^\infty \frac{dv}{\sqrt{(a^2+v)(b^2+v)(c^2+v)}} \frac{1}{b^2+v},$$

$$N = 2\pi abc \int_0^\infty \frac{dv}{\sqrt{(a^2+v)(b^2+v)(c^2+v)}} \frac{1}{c^2+v}.$$

Ajoutons ces trois équations, il vient

$L + M + N$

$$= 2\pi abc \int_0^\infty \frac{dv}{\sqrt{(a^2+v)(b^2+v)(c^2+v)}} \left(\frac{1}{a^2+v} + \frac{1}{b^2+v} + \frac{1}{c^2+v} \right).$$

Posons

$$(a^2+v)(b^2+v)(c^2+v) = u^2.$$

En différentiant, on a

$$(a^2+v)(b^2+v)(c^2+v) + (c^2+v)(a^2+v)dv = 2u du$$

ou, en divisant par u^2 ,

$$dv \left(\frac{1}{c^2+v} + \frac{1}{a^2+v} + \frac{1}{b^2+v} \right) = \frac{2du}{u}.$$

Par suite

$$L + M + N = 2\pi abc \int \frac{1}{u} \frac{2du}{u}.$$

Or

$$\text{pour } v = \infty, \quad u = \infty$$

et

$$\text{pour } v = 0, \quad u = abc,$$

donc

$$L + M + N = 2\pi abc \int_{abc}^\infty \frac{2du}{u^2} = 2\pi abc \left(-\frac{2}{u} \right)_{abc}^\infty,$$

$$L + M + N = 2\pi abc \frac{2}{abc} = 4\pi.$$

Puisque $L + M + N = 4\pi$, il en résulte que L, M, N sont nécessairement inférieurs à 4π ; or, il suffit que cette condition soit remplie pour que les dénominateurs de H_l, H_m, H_n soient positifs.

C.

valeurs relatives des diverses constantes qui figurent dans les relations précédentes.

Mais le problème se simplifie si l'on considère seulement les solides anisotropes qui entrent dans la composition des liqueurs mixtes actives, et qui ont la forme de cylindres très allongés et de petite section. Alors l'un des axes de l'ellipsoïde a est très grand par rapport aux deux autres b et c , et, par suite, L , dont la valeur diminue quand a augmente, est voisin de zéro, tandis que M et N prennent des valeurs voisines de 2π .

Comme les constantes diélectriques l , m , n diffèrent peu l'une de l'autre, il en résulte que :

1° Si les constantes diélectriques du solide anisotrope sont supérieures à celle du milieu ambiant, H_l, H_m, H_n sont positifs et H_l est supérieur à H_m et à H_n ; W' sera minimum lorsque $\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$.

2° Si les constantes l , m , n sont inférieures à K , H_l, H_m, H_n sont négatifs; mais, en valeur absolue, H_l , dont le dénominateur est le plus grand (les termes $l - K$, $m - K$, $n - K$ sont soustractifs, mais le premier est bien inférieur aux deux autres), est plus petit que H_m, H_n . Par suite, W' sera encore minimum lorsque $\alpha = 1$, $\beta = \gamma = 0$.

Dans le cas particulier de mes expériences, un champ électrique uniforme orientera les particules cristallines de façon que la dimension prépondérante soit parallèle aux lignes de force du champ, quelle que soit la valeur de la constante diélectrique du milieu ambiant.

Remarque. — Je n'ai fait aucune hypothèse sur la valeur relative des constantes diélectriques principales l, m, n ; j'ai seulement supposé, ce qui est conforme aux données expérimentales connues, que ces valeurs étaient très voisines. Il résulte de la discussion précédente, et dans le cas spécial que j'ai examiné, que les constantes principales du corps anisotrope n'influent pas sur la position d'équilibre.

CONSEQUENCES. — 1. Le sens du déplacement des corps sphériques isotropes dans un champ électrique *non uniforme* permet de comparer les valeurs des constantes diélectriques du corps isotrope et du milieu où il se meut. Connaissant la constante diélectrique d'un certain nombre de milieux, on pourra établir un Tableau gradué des constantes entre les lignes duquel viendra s'intercaler, par un changement dans le sens des déplacements observés, la constante du diélectrique étudié.

2. A l'exception des diélectriques isotropes de forme sphérique, tous les diélectriques s'orientent dans un champ électrique *uniforme*; l'orientation dépend seulement de la forme géométrique du corps et de la valeur des constantes diélectriques principales.

Dans le cas des particules cristallines des liqueurs mixtes actives, l'orientation est indépendante de la valeur relative des constantes diélectriques principales et de la valeur des constantes diélectriques du milieu ambiant; ces particules se placent parallèlement aux lignes de force du champ.

3. Puisque l'action du champ uniforme est uniquement directrice, il en résulte que :

1° L'action directrice sera d'autant plus rapide que le champ électrique uniforme sera plus intense.

2° Le champ sera suffisamment intense, s'il est susceptible d'orienter toutes les particules, et le phénomène optique observé croîtra d'abord avec l'intensité du champ, puis tendra vers une limite qui correspondra à l'orientation de toutes les particules cristallines.

On a vu précédemment que l'expérience avait vérifié ces diverses conséquences.

CHAPITRE II.

Étude théorique du dichroïsme et de la biréfringence électriques.

Dans ce Chapitre, je me propose de rechercher l'origine et la nature des modifications subies par la lumière qui tombe perpendiculairement aux lignes de force sur des particules cristallines orientées dans un milieu liquide isolant par un champ électrique uniforme. J'étudierai successivement les deux phénomènes révélés par l'expérience : le dichroïsme et la biréfringence.

I. — DICHROÏSME ÉLECTRIQUE.

Le dichroïsme provient, comme il a été déjà dit, d'une inégale modification des deux composantes principales de la lumière plutôt que d'une inégale absorption; il se manifeste avec des liqueurs mixtes à constituants colorés ou incolores; mais les milieux colorés rendent difficiles l'observation des phénomènes, et toutes les expériences qui m'ont servi à établir les lois du dichroïsme ou de la biréfringence ont été faites avec des poudres cristallines incolores.

Les particules sont orientées par le champ de façon que leur plus grande dimension soit parallèle aux lignes de force; la composante horizontale se propage donc à la surface ou à l'intérieur de ces particules, suivant une direction où l'indice a une même valeur n' pour chacune d'elles, tandis que la composante normale au champ se propage suivant des directions verticales dont l'indice est variable avec l'inclinaison de la lamelle; à chacune de ces directions correspond une valeur différente de l'indice, comprise entre les valeurs extrêmes des indices princi-

paux; soit v' l'indice suivant la verticale, relatif à l'une des lamelles.

Désignons par n l'indice du liquide ambiant; il est naturel de supposer que la modification identique pour toutes les lamelles, subie par la composante horizontale, est une fonction de $n' - n$, et que la modification inégale variable avec l'inclinaison de la lamelle subie par la composante verticale est une même fonction de $v' - n$. Quand la lumière incidente est de la lumière naturelle, on peut la considérer comme constituée par deux composantes principales indépendantes, et la lumière émergente est partiellement polarisée. Si la lumière incidente est polarisée rectilignement, la lumière émergente est encore polarisée rectilignement, mais le plan de polarisation primitif a tourné d'un certain angle. Le dichroïsme électrique peut ainsi se manifester par l'un ou l'autre de ces phénomènes, comme nous l'avons vérifié expérimentalement.

Pour établir les lois du dichroïsme, nous supposerons la lumière incidente polarisée, et soit α l'angle de la vibration incidente V avec la direction du champ, soient N et H les deux composantes principales de la lumière; on a

$$\frac{N}{H} = \tan \alpha.$$

Supposons la liqueur formée d'une seule lamelle en suspension dans un liquide; à la sortie de la liqueur, la composante N a pris la valeur N' et l'on a $N' = pN$, p étant le coefficient de réduction suivant la verticale; ce coefficient est inférieur ou au plus égal à l'unité et varie avec l'inclinaison de la lamelle; de même la composante H est devenue H' et l'on a $H' = qH$, q étant le coefficient de réduction suivant le champ; q est inférieur ou égal à l'unité, il est indépendant de l'inclinaison de la lamelle; nous supposerons p supérieur à q . Dans cette hypothèse,

la résultante V' fait avec le champ un angle $\alpha' > \alpha$. La valeur de α' est donnée par la relation

$$\tan \alpha' = \frac{N'}{H'} = \frac{pN}{qH} = \frac{p}{q} \tan \alpha.$$

La rotation du plan de polarisation $\omega = \alpha' - \alpha$.

Or

$$\tan \omega = \tan(\alpha' - \alpha) = \frac{\frac{p}{q} \tan \alpha - \tan \alpha}{1 + \frac{p}{q} \tan^2 \alpha} = \frac{\tan \alpha (p - q)}{q + p \tan^2 \alpha}.$$

Comme ω est très petit, on peut confondre l'arc et la tangente. Cherchons la valeur de α qui rend la déviation ω la plus grande possible, et pour cela égalons à zéro la dérivée de $\tan(\alpha' - \alpha)$ par rapport à α ; il vient

$$\frac{p - q}{\cos^2 \alpha} (q + p \tan^2 \alpha) - 2p \frac{\tan \alpha}{\cos^2 \alpha} + \tan \alpha (p - q) = 0$$

ou

$$\tan^2 \alpha = \frac{q}{p}.$$

p et q ont des valeurs très voisines, par suite $\frac{q}{p}$ est sensiblement égal à l'unité, et l'angle de polarisation donnant la rotation maxima est $\alpha = 45^\circ$.

Supposons donc que la lumière incidente est polarisée à 45° , la valeur de ω se simplifie et devient

$$\omega = \tan(\alpha' - \alpha) = \frac{p - q}{p + q}.$$

Revenons maintenant à la véritable constitution des liqueurs mixtes, et soit m le nombre de lames rencontrées par le faisceau lumineux, soient $p_1, p_2, \dots, p_m$ les coefficients de réduction suivant la verticale et q le coefficient de réduction unique suivant l'horizontale; soient $(\alpha_1 - \alpha)$, $(\alpha_2 - \alpha_1)$, $(\alpha_3 - \alpha_2)$, $\dots$, $(\alpha_m - \alpha_{m-1})$ les rotations imprimées successivement par chaque lamelle au plan de pola-

risation de la lumière; on a les égalités suivantes :

$$\operatorname{tang} \alpha_1 = \frac{p_1}{q} \operatorname{tang} \alpha,$$

$$\operatorname{tang} \alpha_2 = \frac{p_2}{q} \operatorname{tang} \alpha_1,$$

$$\operatorname{tang} \alpha_3 = \frac{p_3}{q} \operatorname{tang} \alpha_2,$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\operatorname{tang} \alpha_m = \frac{p_m}{q} \operatorname{tang} \alpha_{m-1};$$

multiplions membre à membre,

$$\operatorname{tang} \alpha_m = \frac{p_1 p_2 p_3 \dots p_m}{q^m} \times \operatorname{tang} \alpha.$$

Posons

$$p^n = p_1 p_2 p_3 \dots p_m,$$

p étant la moyenne d'ordre m de ces différents coefficients;
il vient

$$\operatorname{tang} \alpha_m = \left(\frac{p}{q} \right)^m \operatorname{tang} \alpha.$$

Par suite, la rotation $\Omega = \alpha_m - \alpha$ (si nous supposons $\alpha_m > \alpha$) est donnée par la relation

$$\operatorname{tang} \Omega = \operatorname{tang} (\alpha_m - \alpha) = \frac{\left[\left(\frac{p}{q} \right)^m - 1 \right] \operatorname{tang} \alpha}{1 + \left(\frac{p}{q} \right)^m \operatorname{tang}^2 \alpha},$$

ou, en remplaçant $\operatorname{tang} \Omega$ toujours très petit, dans mes expériences, par Ω et $\operatorname{tang} \alpha$ par l'unité, si la lumière est polarisée à 45° , on a

$$\Omega = \frac{\left(\frac{p}{q} \right)^m - 1}{\left(\frac{p}{q} \right)^m + 1}.$$

Le rapport $\frac{p}{q}$ étant très voisin de l'unité ($p > q$), posons $\frac{p}{q} = 1 + \varepsilon$, ε étant très petit.

Alors

$$\left(\frac{p}{q}\right)^m = (1 + \varepsilon)^m = 1 + m\varepsilon + \dots$$

Les puissances de ε supérieures à la première sont négligeables, et l'on a

$$\left(\frac{p}{q}\right)^m - 1 = m\varepsilon = m\left(\frac{p}{q} - 1\right) = \frac{m}{q}(p - q),$$

$$\left(\frac{p}{q}\right)^m + 1 = 2 + m\varepsilon = 2 + m\left(\frac{p}{q} - 1\right) = \frac{1}{q}[2q + m(p - q)].$$

Remplaçons, on obtient

$$(1) \quad \Omega = \frac{m(p - q)}{m p - q(m - 2)} = \frac{p - q}{\frac{2q}{m} + p - q}.$$

Cette formule montre que la rotation Ω du plan de polarisation augmente avec m , puisque le dénominateur décroît quand m croît et que Ω s'annule lorsque $p = q$.

Cherchons dans quelles circonstances les coefficients p et q , que nous avons supposé différents, peuvent devenir égaux. Soient ν' l'indice de la lamelle cristalline correspondant au coefficient p , et n' l'indice suivant l'horizontale correspondant à q .

p est une fonction de $\nu' - n$ qui doit être égale à l'unité quand $\nu' = n$, car alors N ne subit aucune modification; d'autre part, les indices des solides et des liquides employés dans mes expériences sont compris entre 1,63 et 1,36, la différence $\nu' - n$ est donc au plus égale à 0,27 et, dans la plupart des cas, elle est très inférieure à ce nombre; il résulte de cette remarque que les puissances successives de $\nu' - n$ décroissent très rapidement : si l'on développe la fonction $p = f(\nu' - n)$ par rapport aux

puissances croissantes de $\nu' - n$, on peut se borner aux trois premiers termes

$$p = A + B(\nu' - n) + C(\nu' - n)^2.$$

Quand $\nu' = n$, on doit avoir $p = 1$, par suite $A = 1$. De plus, les coefficients B et C doivent être tels que p soit inférieur à l'unité. Or, on peut donner à n une valeur n_1 telle que le terme $B(\nu' - n_1)$ soit supérieur en valeur absolue au terme $C(\nu' - n_1)^2$; le coefficient p serait alors plus grand que l'unité lorsque $B(\nu' - n_1)$ serait positif, c'est-à-dire si $B < 0$ lorsque ν' serait inférieur à n_1 , et si $B > 0$ lorsque ν' serait supérieur à n_1 .

Les conditions exigées pour la valeur de p ne seront satisfaites qu'avec $B = 0$ et $C < 0$.

Le coefficient p ainsi modifié est

$$p = 1 - C(\nu' - n)^2.$$

Le coefficient q est de même donné par l'expression

$$q = 1 - C(n' - n)^2.$$

Portons ces valeurs de p et de q dans la formule (1), il vient

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1 - C(\nu' - n)^2 - 1 + C(n' - n)^2}{\frac{2}{m} [1 - C(n' - n)^2] + 1 - C(\nu' - n)^2 - 1 + C(n' - n)^2} \\ &= \frac{C(n' - \nu')(n' + \nu' - 2n)}{\frac{2}{m} [1 - C(n' - n)^2] + C(n' - n)^2 - C(\nu' - n)^2}. \end{aligned}$$

Les termes $C(n' - n)^2$ et $C(\nu' - n)^2$ sont très voisins, et leur différence est négligeable vis-à-vis de

$$\frac{2}{m} [1 - C(n' - n)^2],$$

pourvu que m ne soit pas infini, et nous supposons qu'il n'en est pas ainsi dans ces expériences, car nous opérons

sur des liqueurs possédant 2, 3, 4 fois plus de particules cristallines.

On peut donc écrire la valeur Ω ,

$$\Omega = \frac{m(n' - v')(n' + v' - 2n)}{\frac{2}{C} [1 - C(n' - n)^2]},$$

ou, en désignant par $\frac{1}{D}$ le dénominateur toujours positif,

$$(2) \quad \Omega = D m (n' - v') (n' + v' - 2n).$$

De cette formule se déduisent les lois suivantes :

1° La rotation Ω du plan de polarisation de la lumière incidente est proportionnelle au nombre m de particules rencontrées, ce qui signifie que le dichroïsme électrique croît proportionnellement au nombre des particules cristallines en suspension dans la liqueur mixte.

2° Le dichroïsme ne peut exister que si la différence $n' - v'$ (désignée dans l'étude expérimentale du dichroïsme par $n_h - n_v$) n'est pas nulle : les corps amorphes ou cristallisés dans le système cubique, pour lesquels les indices sont les mêmes dans toutes les directions, ne sont pas susceptibles de présenter ce phénomène.

3° La différence $n' - v'$ étant constante pour un même cristal associé à divers liquides, le signe du dichroïsme électrique dépend du facteur $n' + v' - 2n$; le dichroïsme s'annule quand $n = \frac{n' + v'}{2}$, n' et v' ayant des valeurs comprises entre les valeurs des indices extrêmes des particules.

La formule (2) permet donc d'expliquer les résultats expérimentaux indiqués dans la deuxième Partie de ce travail. Elle donne d'ailleurs toutes les lois du phénomène, puisque, dans le Chapitre précédent, nous avons vu que la différence $K' - K$ des constantes diélectriques des deux milieux en présence n'intervenait pas, et que le

champ électrique avait pour seul effet d'orienter les particules.

Remarque. — Dans sa théorie du dichroïsme magnétique, M. Meslin suppose que ce phénomène est produit par des réflexions successives à la surface des particules, combinées à des réfractions à travers ces particules. Il est probable que la réfraction joue un rôle nul ou restreint, à cause de l'opacité de la plupart des poussières cristallines, et que le dichroïsme résulte uniquement de la réflexion. Si l'on suppose que le faisceau incident est réfléchi, surtout par les particules qui le reçoivent sous une faible incidence, les facteurs de réduction p et q ne sont autres que les coefficients de réflexion introduits par Fresnel dans la théorie de la réflexion vitreuse, et l'on a

$$p = \frac{\left(\frac{v'}{n} - 1\right)^2}{\left(\frac{v'}{n} + 1\right)^2} = \frac{(v' - n)^2}{(v' + n)^2},$$

$$q = \frac{\left(\frac{n'}{n} - 1\right)^2}{\left(\frac{n'}{n} + 1\right)^2} = \frac{(n' - n)^2}{(n' + n)^2}.$$

Or Ω [formule (1)] varie proportionnellement au numérateur $p - q$ si m n'est pas trop grand. Formons cette différence en remarquant que les dénominateurs $(v' + n)$ et $(n' + n)$ sont très voisins; il vient

$$p - q = \frac{(v' - n)^2 - (n' - n)^2}{(v' + n)^2} = \frac{(v' - n')(v' + n' - 2n)}{(v' + n)^2}.$$

On retrouve les facteurs $(v' - n')$ et $(v' + n' - 2n)$ qui annulent le dichroïsme dans la formule (2).

On peut donc dire que le dichroïsme observé dans les champs électrique, magnétique et aussi gravifique est une conséquence de la réflexion de la lumière sur les petits cristaux contenus dans la liqueur.

II. — BIRÉFRINGENCE ÉLECTRIQUE.

Les expériences de M. Majorana sur le fer Bravais, les remarques de M. Schmauss et les recherches de MM. Cotton et Mouton sur les solutions colloïdales ont démontré que la biréfringence magnétique observée dans ces solutions était due à la présence de granules de dimensions très petites, et que la valeur de cette biréfringence dépendait des dimensions de ces particules ultramicroscopiques.

Sans avoir connaissance de ces travaux et de ces résultats, j'avais constaté, dès le début de cette étude, que les liqueurs mixtes présentaient non seulement le phénomène de la biréfringence électrique, mais aussi le phénomène de la biréfringence magnétique, non observable dans les expériences de M. Meslin à cause des trop grandes dimensions des particules cristallines. On a vu, d'autre part, que, si les granules colloïdaux deviennent trop petits, ils échappent, par le mouvement brownien, à l'orientation préalable nécessaire à la production du phénomène. La biréfringence est donc limitée d'un côté par une excessive petitesse des granules ultramicroscopiques, de l'autre côté par des dimensions trop considérables des poudres cristallines; elle ne se produit que dans un intervalle compris entre ces deux cas extrêmes.

La biréfringence des substances peut se manifester par l'inégal retard qu'elles font subir aux deux composantes principales de la lumière polarisée, c'est-à-dire par la production de polarisation elliptique. Or, si l'on écarte les phénomènes de polarisation par transmission à cause de l'opacité des particules, les phénomènes lumineux qui donnent naissance à de la polarisation elliptique sont : la réflexion métallique, la réflexion vitreuse sous l'incidence principale, la réflexion totale et la diffraction.

Examinons successivement les lois de ces divers phéno-

mènes, afin de rechercher la cause de la biréfringence des liqueurs mixtes. Nous ne nous occuperons pas de la réflexion métallique, puisque les constituants solides des liqueurs sont des particules cristallines.

1° La réflexion vitreuse sous l'incidence principale a été étudiée par Jamin dans deux importants Mémoires sur la réflexion à la surface des corps transparents, solides et liquides (¹). En employant une source lumineuse très intense, un faisceau solaire, ce physicien a constaté que la presque totalité des solides isotropes ou cristallisés et des liquides polarisaient incomplètement la lumière et transformaient la polarisation rectiligne du faisceau incident en polarisation elliptique; il a remarqué que ce phénomène n'était sensible que dans le voisinage de l'incidence principale, et se manifestait surtout avec les substances très réfringentes. Il résulte de ses expériences que les lois de la réflexion vitreuse dépendent de deux constantes, l'une l'indice de réfraction du solide, l'autre le coefficient d'ellipticité affecté du signe + ou du signe —, et introduit par Cauchy dans les formules de la réflexion vitreuse.

Dans le Mémoire relatif aux liquides (p. 182), Jamin a étudié le cas de la réflexion de la lumière à la surface de séparation de deux surfaces réfléchissantes superposées. Il n'a pu énoncer une règle permettant de prévoir la valeur et le signe du coefficient d'ellipticité résultant; il est possible cependant d'obtenir des indications sur le sens du phénomène en comparant les effets de la superposition de quelques liquides et du verre : les données numériques sont empruntées aux Mémoires de Jamin, ϵ est la valeur du coefficient d'ellipticité résultant fourni par l'observation.

(¹) JAMIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXIX, p. 263 et suiv., et 3^e série, t. XXXI, p. 165 et suiv.

Solides.	Liquides.	100 ε observé.
Verre. $n = 1,486$	Eau..... $n' = 1,333$	+ 2,078
»	Sesquichlorure de fer. $n'' = 1,376$	- 1,355
»	Essence de lavande... $n''' = 1,462$	0

On voit, d'après ce Tableau, que le coefficient d'ellipticité est d'autant plus grand que la différence des indices du verre et du liquide superposé est plus considérable; ce coefficient s'annule lorsque les substances associées ont des indices sensiblement égaux.

Dans ces expériences, le solide employé, le verre, est un corps isotrope; on peut se demander si la symétrie spéciale des corps cristallisés n'apportera pas de modifications au phénomène observé. Jamin, dans les Mémoires déjà cités, a constaté que les coefficients d'ellipticité des cristaux paraissent avoir des valeurs analogues à celles des corps isotropes dont les indices de réfraction seraient de même ordre; les conséquences précédentes s'appliquent donc aux substances anisotropes.

La formule de Cauchy

$$\text{tang } \delta = \varepsilon \sin i \text{ tang } (i + r),$$

où δ est la différence de phase relative à une incidence i et une réfraction r , et ε le coefficient d'ellipticité, montre que la différence de phase et, par suite, le retard des deux composantes principales de la lumière sont proportionnels à ε , c'est-à-dire, d'après ce qui précède, proportionnels à la différence des indices des deux substances superposées.

Comme l'étude expérimentale de la biréfringence des liqueurs mixtes prouve que le retard varie en raison inverse de la différence des indices des constituants de la liqueur, la biréfringence électrique ne peut être attribuée à la réflexion vitreuse sous l'incidence principale.

Cependant ce phénomène peut jouer un certain rôle dans la production de la biréfringence : lorsque les parti-

cules cristallines se présentent sous la forme de tables planes à surface polie, il est possible qu'un grand nombre de réflexions successives mette en évidence un certain retard, surtout si les substances associées ont des indices très différents. Ainsi les poussières du benzoate de chaux et de l'acide gallique sont semblables à de petites lamelles rectangulaires de verre, et les liqueurs qui en dérivent présentent une biréfringence qui change de signe pour les indices mentionnés ci-dessous :

	Indice.	Indice du milieu.
Benzoate de chaux.....	$n' = 1,545$	$n = 1,440$
Acide gallique.....	$n' = 1,588$	$n = 1,472$

La différence $n' - n$ de ces indices peut être rapprochée de la différence correspondante des indices du verre, 1,486, et du sesquichlorure de fer au $\frac{1}{6}$, 1,376, pour lesquels ε a une valeur appréciable et égale à 0,01355. Nous verrons plus loin comment on peut expliquer ce changement de signe par la production d'une biréfringence due à la réflexion vitreuse. D'ailleurs, ce phénomène se manifestera seulement avec des particules à surface spéculaire, telles que le benzoate de chaux, l'acide gallique, l'acide pyrogallique, pour des différences suffisantes d'indices; on ne pourra le constater avec l'acide borique et le citrate de potasse, malgré leur structure convenable, parce que les indices de ces substances sont peu élevés; on ne l'observera pas non plus avec le benzoate d'ammoniaque, dont la surface examinée au microscope présente un aspect rugueux.

2° Fresnel a démontré théoriquement et vérifié par l'expérience que la réflexion totale produit une différence de phase entre les deux composantes principales de la lumière polarisée rectilignement. Si δ est cette différence de phase, n' l'indice de la substance réfléchissante, n l'indice du milieu ambiant, et $\tan \frac{\alpha}{2}$ une grandeur imaginaire

dans le cas de la réflexion ordinaire, mais réelle quand il s'agit de réflexion totale, Fresnel a établi la formule ⁽¹⁾ :

$$\tan \frac{\delta}{2} = \frac{(n'^2 - n^2) \tan \frac{\alpha}{2}}{n^2 + n'^2 \tan^2 \frac{\alpha}{2}}.$$

La différence de phase est donc proportionnelle à $n' - n$, contrairement aux résultats expérimentaux obtenus dans l'étude des liqueurs mixtes.

De plus, Fresnel a établi que, pour une incidence donnée, la différence de phase n'augmentait pas d'une façon continue par des réflexions successives, mais qu'elle repassait périodiquement par les mêmes valeurs, après un nombre de réflexions variable avec le rapport des indices de la substance et du milieu environnant. Or, dans mes expériences, la différence de phase croît proportionnellement et d'une façon continue au nombre de particules, c'est-à-dire au nombre de réflexions totales successives; la biréfringence observée ne peut donc être attribuée à un phénomène de réflexion totale.

3° J'ai été amené à penser que la diffraction était la cause de la biréfringence, en remarquant l'importance des dimensions des particules dans les phénomènes optiques, présentées par les liqueurs mixtes. J'ai repris dans le champ magnétique l'étude d'un certain nombre de liqueurs observées par M. Meslin et actives dans le champ électrique, et en opérant avec des substances identiques; j'ai constaté que, lorsque les liqueurs étaient constituées par des poussières inégales provenant de la pulvérisation des cristaux dans un mortier, sans tamisage préalable, le dichroïsme seul était observable; au contraire, si ces mêmes poussières étaient égalisées par leur passage à travers un tamis suffisamment fin (à mailles carrées de 0^{mm},3

(1) MASCART, *Optique*, t. II, p. 426, 481 et 485.

par exemple), elles formaient des liqueurs actives manifestant la double réfraction dans le champ magnétique, comme dans le champ électrique.

Mais, si la biréfringence est due à la petitesse des particules, les corps isotropes réduits en poudre très fine en suspension dans un liquide isolant et les réseaux constitués par des droites parallèles très rapprochées ne sont-ils pas susceptibles d'engendrer cette biréfringence?

L'expérience démontre que les poudres isotropes, comme la poudre de lycopode, disséminées dans des milieux isolants, ne produisent jamais de biréfringence; la symétrie cristalline est donc une condition nécessaire pour la production des phénomènes magnéto-optiques et électro-optiques.

De même, quand on immerge dans des liquides d'indice supérieur ou inférieur à celui du verre (sulfure de carbone ou amylène) des réseaux au $\frac{1}{25}$, au $\frac{1}{50}$, au $\frac{1}{100}$, au $\frac{1}{200}$ et au $\frac{1}{400}$, orientés parallèlement ou perpendiculairement aux lignes de force du champ, on ne constate pas de biréfringence, le phénomène étant observé dans la direction du faisceau incident.

Dans leurs recherches récentes sur les colloïdes, MM. Cotton et Mouton ⁽¹⁾ ont démontré expérimentalement l'influence des dimensions des grains ultramicroscopiques, et ils ont vérifié que la biréfringence magnétique croissait avec la grosseur de ces grains. En discutant la théorie du dichroïsme de M. Meslin, ces physiciens font remarquer que, pour de gros cristaux, la diffraction est négligeable, et que la réflexion et la réfraction peuvent être la cause principale du phénomène, mais que, si les particules cristallines sont très petites, le rôle de la diffraction devient prépondérant et intervient pour expliquer

(1) COTTON et MOUTON, *Comptes rendus*, loc. cit., et aussi : *Les ultramicroscopes, les objets ultramicroscopiques*, au Chapitre intitulé : *Biréfringence et dichroïsme de certains colloïdes*, p. 176 et suiv.

les propriétés acquises par un faisceau lumineux après son passage à travers un milieu renfermant un grand nombre de corpuscules semblables (*Les ultramicroscopes*, p. 194).

Nous pensons que cette remarque relative aux corps ultramicroscopiques est aussi applicable aux poudres à particules lamellaires employées dans nos expériences et dont l'une des dimensions peut être considérée comme infiniment petite.

Les effets de la diffraction par des écrans biréfringents n'ont pas encore été étudiés. L'action que des écrans isotropes, des réseaux, exercent sur la lumière polarisée a été signalée d'abord par Stokes ⁽¹⁾, qui a démontré que la vibration se rapprochait du plan de diffraction. Les résultats des expériences de Stokes faites avec des réseaux tracés au diamant n'avaient pas cependant donné des résultats concluants, et Holtzmann, en employant des réseaux au noir de fumée, obtint des résultats contraires à ceux de Stokes, mais qui concordèrent sensiblement avec les nombres déduits d'une formule théorique établie plus tard par Eisenlohr. M. Quincke ⁽²⁾ a recherché la cause de ces discordances expérimentales; il a prouvé que le phénomène était complexe et dépendait essentiellement de la nature des réseaux, de la profondeur des sillons (réseaux au diamant) et de la matière qui les environnait. Il a constaté avec certains réseaux une différence de marche des rayons polarisés parallèlement et perpendiculairement au plan de diffraction, soumise selon l'incidence du faisceau lumineux à des alternatives de croissance et de décroissance.

En particulier, sous une incidence normale, la lumière étant polarisée à 45° du plan de diffraction, M. Quincke a

⁽¹⁾ VERDET, *Leçons d'Optique physique*, t. II, p. 502 et suiv.

⁽²⁾ QUINCKE, *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVI, p. 65, et t. CXLIX, p. 273.

observé pour de très faibles déviations des retards compris entre $0,001 \times \frac{\lambda}{4}$ et $0,008 \times \frac{\lambda}{4}$.

Travaux de M. Gouy (1). — Les résultats précédents montrent que les réseaux usuels ne réalisent pas des conditions communes bien définies et qu'il est préférable, pour étudier les effets de la diffraction, d'utiliser un phénomène se rapprochant davantage des conditions théoriques. M. Gouy s'est inspiré de cette remarque et a observé les modifications subies par un faisceau lumineux lorsqu'il est diffracté par des écrans à bords aigus ou arrondis et par des arêtes naturelles des cristaux opaques. Fresnel pensait que les phénomènes de diffraction produits par un écran rectiligne ne dépendaient ni de la polarisation des rayons incidents, ni de l'épaisseur du bord, ni de la substance de l'écran; M. Gouy a constaté expérimentalement que cette loi, vraie pour les petites déviations, n'était plus exacte dès que ces déviations dépassent quelques degrés. Résumons les principaux résultats énoncés dans son important Mémoire:

1° Si un faisceau lumineux intense tombe sur le bord très fin d'un écran, sur l'arête tranchante d'un rasoir par exemple, les rayons diffractés contournent le bord et pénètrent dans l'ombre géométrique, leur intensité diminue quand la déviation augmente, elle dépend de la nature de l'écran et elle est d'autant moindre que le bord est plus arrondi.

La lumière incidente étant blanche, les rayons diffractés présentent de vives colorations variables avec les différents métaux employés comme écran, et rappelant la couleur superficielle de ces métaux (acier, argent, cuivre).

Le milieu ambiant exerce une influence notable sur les phénomènes de diffraction et un accroissement d'indice de ce milieu les modifie comme le ferait un accroissement

(1) Gouy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VIII, p. 145 et suiv.

d'épaisseur du bord de l'écran : M. Gouy a établi ce résultat en opérant sur un même écran plongé successivement dans des liquides d'indices croissants, l'eau, l'alcool, le chloroforme et le sulfure de carbone.

2° Si la lumière incidente est naturelle, les rayons diffractés à l'intérieur de l'ombre géométrique possèdent une polarisation rectiligne partielle, parallèlement au bord de l'écran; cette polarisation croît rapidement avec la déviation. Le phénomène est indépendant du procédé employé pour aiguïser l'arête; il se manifeste aussi avec des écrans à bords irréguliers, tels que les arêtes de cristaux opaques obtenues par rupture (galène, oligiste, graphite).

3° Si la lumière incidente est polarisée dans un azimut quelconque, la diffraction produit une rotation qui a pour effet de rapprocher le plan de polarisation de la direction parallèle au bord de l'écran, c'est-à-dire que la composante de la vibration parallèle au bord est plus modifiée et réduite que la composante perpendiculaire. M. Gouy a vérifié d'ailleurs, en étudiant les teintes vives de la lumière diffractée, que la composante perpendiculaire au bord reste blanche et inaltérée par la diffraction, si le bord de l'écran est bien régulier. De plus, pour des déviations croissantes, ou quand le bord n'est pas très tranchant, une différence de marche s'établit entre les deux composantes de la lumière incidente, et la composante perpendiculaire au bord prend une avance sur la composante parallèle, *contrairement* à ce qui se produit dans la réflexion métallique.

4° M. Gouy a étudié aussi la lumière diffractée à l'extérieur de l'ombre géométrique et a constaté que, seuls, les bords *très tranchants* produisaient des effets de diffraction. Il a remarqué que, la lumière incidente étant naturelle, la lumière diffractée est polarisée perpendiculairement au bord de l'écran. Les deux genres de diffrac-

tion intérieure et extérieure donnent donc des polarisations orientées dans deux directions rectangulaires : on comprend ainsi que les réseaux où ces deux genres de diffraction existent simultanément puissent manifester une polarisation peu marquée ou de sens variable, comme l'a observé M. Quincke.

De ce qui précède il résulte que la biréfringence par diffraction est modifiée par la nature de l'écran et la forme du bord, et aussi par la réfringence du milieu ambiant ; la composante parallèle au bord est principalement altérée par la substance de l'écran, tandis que la composante perpendiculaire en subit l'influence à un degré moindre.

J'ai utilisé ces résultats pour expliquer les phénomènes de biréfringence présentés par les liqueurs mixtes placées dans un champ électrique uniforme.

Les particules cristallines forment un ensemble de petits écrans qui, successivement, diffractent la lumière incidente ; si ces particules étaient isotropes, elles différeraient par la forme, et leurs bords, sous l'influence du champ, ne présenteraient pas une orientation commune : les effets de la diffraction, variables d'une particule à l'autre, seraient inappréciables, et l'expérience nous a permis de constater qu'on n'observait alors aucun phénomène de biréfringence. Mais, quand les particules proviennent d'une substance cristallisée, leur structure spéciale intervient pendant la pulvérisation, et les divers fragments obtenus sont semblables. De plus, sous l'action directrice du champ électrique, ces particules orientent leur plus grande dimension parallèlement aux lignes de force et constituent une série d'écrans inégalement inclinés, mais parallèles à une même direction. Le faisceau lumineux qui les rencontre subit des diffractions successives, dont l'effet résultant croît avec le nombre de particules ; ainsi, en observant le faisceau émergent, on constatera, lorsque certaines conditions de forme sont

réalisées, une biréfringence mesurable qui est la somme de biréfringences très faibles et individuellement inappréciables. D'ailleurs, dès que les dimensions des particules dépassent une certaine valeur, les rayons diffractés sont arrêtés et le phénomène disparaît; c'est pour ce motif que la biréfringence n'a pu être observée par M. Meslin, sauf dans le seul cas de la poudre fine d'hélianthine.

On peut alors établir les lois de la biréfringence en remarquant que le retard des deux composantes principales de la lumière provient du phénomène de la diffraction et de l'anisotropie des particules diffractantes.

En effet, le champ électrique oriente les particules qui se présentent généralement sous forme de lamelles rectangulaires étroites, de façon que les diffractions successives se produisent sur des écrans terminés par des bords possédant une constitution physique semblable : ainsi, les indices des arêtes des particules dirigées suivant les lignes de force du champ sont égaux entre eux; soit n_h leur valeur commune. Il en résulte que, pour la composante de la lumière parallèle au champ, on peut considérer les particules en suspension comme des écrans isotropes : or, les expériences de M. Gouy démontrent que, dans ce cas, la composante parallèle au bord prend sur la composante perpendiculaire un retard qui augmente lorsque la différence $n_h - n$, entre l'indice de l'écran et l'indice du milieu ambiant, diminue.

D'autre part, la composante de la lumière normale aux lignes de force, et par suite au bord de l'écran, vibre dans des directions suivant lesquelles les indices de la particule anisotrope sont variables; soit v la valeur moyenne de ces indices : la vitesse de la propagation de la composante normale est affectée par la valeur du terme $v - n$, comme la vitesse de propagation de la composante parallèle est affectée par la valeur de $n_h - n$; le retard de

ces deux composantes est donc proportionnel à $n_h - \nu$ et l'influence de l'anisotropie vient s'ajouter à l'effet de la diffraction.

On a vu que, quelle que soit la valeur relative des constantes diélectriques des milieux associés, dans le cas des particules de forme allongée, le champ oriente, parallèlement aux lignes de force, les plus grandes dimensions de ces particules; mais les petites dimensions s'orientent d'une façon quelconque et, par suite, n'interviennent pas dans le phénomène de diffraction observé.

Ces diverses considérations nous amènent à exprimer le retard δ par la formule suivante :

$$(1) \quad \delta = \frac{A m (n_h - \nu)}{B + C(n_h - n) + D(n_h - n)^2},$$

dans laquelle A, B, C, D sont des constantes positives. A est indépendant des constantes diélectriques des deux constituants; C et D sont très petites et bien inférieures à A. Le dénominateur contient les trois premiers termes du développement de la fonction $f(n_h - n)$, les autres termes étant négligeables à cause de la faible valeur de $n_h - n$. m est le nombre de particules rencontrées par le faisceau lumineux; n_h , ν et n ont été déjà définis.

Cette formule permet de retrouver les résultats expérimentaux exposés dans la deuxième Partie.

a. Le retard δ est proportionnel au nombre de particules rencontrées, c'est-à-dire à la concentration de la liqueur mixte ou, pour une même liqueur, à l'épaisseur traversée par la lumière.

b. La biréfringence électrique est nulle lorsque les indices n_h et ν sont égaux, c'est-à-dire lorsque le constituant solide est un corps isotrope. Quand on associe des liquides actifs à une même substance anisotrope, le signe de la biréfringence reste constant; il peut être positif ou négatif suivant le signe de la différence $n_h - \nu$. Remar-

quons que le signe du dichroïsme dépend aussi du signe de cette différence.

c. Pour les diverses liqueurs actives dérivées d'un même solide, le retard croît lorsque l'indice du liquide ambiant se rapproche de l'indice du solide; le retard est maximum pour la valeur de n voisine de n_h qui rend le dénominateur minimum.

On obtiendra cette valeur en égalant à zéro la dérivée prise par rapport à n de l'expression

$$B + C(n_h - n) + D(n_h - n)^2.$$

Il vient

$$-C - 2D(n_h - n) = 0$$

ou

$$n = n_h + \frac{C}{2D}.$$

Le retard sera donc maximum pour une valeur de n supérieure à n_h de la quantité $\frac{C}{2D}$; or, l'expérience prouve que la courbe représentant les variations de δ en fonction de n est à peu près symétrique par rapport à l'ordonnée $n = n_h$; par suite, le terme $C(n_h - n)$, qui change de signe lorsque n passe par la valeur n_h , est de faible importance à côté de $D(n_h - n)^2$, et la valeur de n qui rend δ maximum est légèrement supérieure à n_h , conformément aux résultats obtenus dans l'étude expérimentale de la biréfringence électrique.

On a vu que le dichroïsme s'annulait pour une valeur de n comprise entre les indices extrêmes; cette valeur est différente de celle qui rend δ maximum.

d. La courbe du troisième degré, représentée par l'équation (1), est analogue à la courbe des variations de δ avec n , fournie par l'expérience. Lorsque le milieu ambiant possède un indice supérieur à celui du solide, le facteur $n_h - n$ est négatif et, en se retranchant de l'ac-

croissement total du dénominateur, ralentit l'ascension de la courbe pour des valeurs décroissantes de n ; au contraire, lorsque l'indice du milieu ambiant est inférieur à celui du solide cristallin, $n_h - n$ est positif et, les variations du dénominateur étant plus rapides, la courbe présente une chute plus accentuée que dans le premier cas. Ces particularités ont été observées dans l'étude expérimentale du phénomène.

Remarque I. — La formule (1) assigne à δ une valeur toujours de même signe pour des liqueurs dérivées d'un même solide; or, dans l'étude des liqueurs où le constituant solide est le benzoate de chaux, l'acide gallique ou l'acide pyrogallique, nous avons constaté que la biréfringence s'annulait et changeait de signe pour certaines valeurs de l'indice du liquide ambiant. On peut expliquer ce changement de signe en remarquant que δ diminue rapidement lorsque la différence $n_h - n$ augmente, surtout pour des valeurs positives de cette différence, et que, d'autre part, d'après les expériences de Jamin sur la réflexion vitreuse dans le voisinage de l'incidence principale, citées dans la deuxième Partie de ce travail, le coefficient d'ellipticité et, par suite, le retard δ' dû à la réflexion augmentent avec la différence des indices des substances au contact. Comme, dans la polarisation par réflexion, la composante parallèle prend l'avance sur la composante normale, les retards δ et δ' sont de signes contraires pour une même liqueur mixte. On conçoit ainsi que les valeurs de δ' , d'abord négligeables, puissent devenir égales et supérieures aux valeurs correspondantes de δ , et que le phénomène total prenne le signe δ' contraire à celui qu'aurait fourni la diffraction seule.

Mais ce changement de signe ne pourra être observé que si les surfaces terminales des particules sont planes et polies, comme celles du benzoate de chaux, de l'acide gallique et de l'acide pyrogallique. L'acide borique et le

citrate de potasse ne manifestent pas ce changement de signe, parce qu'on n'a pu opérer avec des liquides d'assez faible indice et atteindre la limite assignée par l'expérience pour que le changement de signe puisse se produire.

L'équation (1) doit donc être complétée par l'adjonction d'un terme représentant l'effet dû à la réflexion.

Désignons par R ce terme qui est très petit et négligeable lorsque les indices du liquide et du solide associés sont voisins, et qui croît lorsque la différence de ces indices augmente; l'expression du retard δ devient

$$(2) \quad \delta = \frac{\Lambda m(n_h - v)}{B + C(n_h - n) + D(n_h - n)^2} - R.$$

La formule (2) permet de prévoir et d'interpréter tous les résultats fournis par l'expérience.

En résumé, la biréfringence des liqueurs mixtes placées dans un champ électrique provient d'un phénomène de diffraction, auquel se superpose, dans certains cas, un phénomène de réflexion vitreuse sous l'incidence principale.

Remarque II. — Le dichroïsme et la biréfringence électriques, étant produits par des phénomènes distincts, l'un par réflexion, l'autre par diffraction, ne doivent pas nécessairement coexister dans une même liqueur.

Remarque III. — La théorie précédente s'applique aux phénomènes de biréfringence magnétique. Mais le signe du coefficient $(n_h - v)$, qui est constant quand la liqueur est soumise à l'action du champ électrique, est, au contraire, fonction des constantes magnétiques et varie avec leur différence, si la liqueur est soumise à l'action d'un champ magnétique; en effet, les particules cristallines diamagnétiques s'orientent perpendiculairement aux lignes de force et les arêtes diffractantes agissantes sont

alors parallèles à la verticale, comme l'a démontré M. Meslin dans sa *Théorie du dichroïsme*; la composante verticale étant plus altérée que la composante horizontale, le retard change de signe.

La formule (2) est aussi applicable aux phénomènes de biréfringence spontanée dus à l'action du champ uniforme de la pesanteur.

En résumé, en tenant compte des remarques relatives au coefficient $(n_h - \nu)$, on peut dire que la formule (2) est générale et contient les diverses lois de la biréfringence des liqueurs mixtes placées dans un champ uniforme susceptible d'orienter les particules cristallines.

APPLICATIONS DU DICHROÏSME ET DE LA BIRÉFRINGENCE.

Les modifications dichroïques des liqueurs mixtes sous l'action d'un champ uniforme peuvent être utilisées dans les déterminations et les recherches suivantes :

1° *Détermination de l'indice moyen d'une substance cristallisée.* — L'indice moyen d'un solide anisotrope ou des fragments d'une poudre cristalline est susceptible d'être déterminé par l'observation du signe des liqueurs mixtes, formées par l'association du solide convenablement pulvérisé avec des liquides dont l'indice va en croissant; on sait qu'un changement de signe du dichroïsme se produit dès qu'on opère avec un liquide dont l'indice est supérieur à l'indice moyen du solide considéré. Cette méthode est analogue à celle de Beck, que j'ai employée pour fixer des valeurs limites des indices des solides actifs.

On peut se servir de tous les dichroïsmes signalés, mais il est préférable d'utiliser le dichroïsme électrique, dont le signe n'est généralement modifié que par la valeur relative des indices des substances associées. Quand on emploie le dichroïsme magnétique, le changement de signe peut provenir de la variation de la valeur relative des constantes magnétiques.

Le dichroïsme spontané, toutes les fois qu'il sera observable, fournira des indications certaines et devra être employé simultanément avec les autres dichroïsmes comme procédé de contrôle.

Citons quelques exemples empruntés aux expériences mentionnées plus haut :

L'acide borique présente un dichroïsme électrique positif avec l'acétate d'amyle, et négatif avec le pétrole lampant; son indice moyen est donc compris entre 1,401 et 1,443. On pourrait d'ailleurs resserrer ces limites par des mélanges dans des proportions variables de ces deux liquides.

On observe le même changement de signe pour le dichroïsme magnétique, et le changement inverse pour le dichroïsme spontané; aucun doute sur la cause de ce changement de signe n'est possible.

De même, l'examen des signes des dichroïsmes électrique et spontané nous montre que l'indice moyen du citrate de potasse est compris entre 1,504 et 1,545, celui du benzoate d'ammoniaque entre 1,588 et 1,633, celui du bicarbonate de soude entre 1,444 et 1,463.

Remarquons, en outre, que la biréfringence fournit une limite supérieure des indices du solide; c'est la valeur de l'indice du liquide constituant, pour lequel le retard passe par un maximum.

2° *Différenciation des sels dérivés d'un même acide.*
— Les phénomènes électro- et magnéto-optiques peuvent permettre quelquefois de caractériser les composés diffé-

rents dérivant d'une origine commune, par exemple des sels dérivant d'un même acide. Comme les benzoates de chaux et d'ammoniaque entraient dans la composition d'un certain nombre de liqueurs actives, j'ai été amené à étudier les dérivés de l'acide benzoïque, et à comparer le dichroïsme et la biréfringence des benzoates que j'avais à ma disposition. Le champ magnétique m'a fourni de meilleurs résultats que le champ électrique, et je reproduis dans le Tableau suivant les signes du dichroïsme magnétique et du dichroïsme spontané, lorsque les différents benzoates sont associés soit au sulfure de carbone, soit à la benzine :

Sels.	Sulfure de carbone.		Benzine.	
	DS.	DM.	DS.	DM.
Benzoate d'ammoniaque....	—	—	+	+
Benzoate de chaux.....	+	—	—	+
Benzoate de quinine.....	—	+	—	+
Benzoate de caféine.....	o	—	o	+
Benzoate de cocaïne.....	o	—	o	+

Le sulfure de carbone permet de différencier le benzoate de chaux des autres benzoates; la benzine sépare le benzoate d'ammoniaque des autres composés; le benzoate de quinine se différencie par le signe de son dichroïsme dans les deux constituants liquides; enfin, les benzoates de caféine et de cocaïne donnent des réactions dichroïques semblables; mais la biréfringence magnétique, nettement appréciable avec le benzoate de caféine, n'a pas été observée avec le benzoate de cocaïne.

Ce procédé d'analyse pourra être employé comme procédé auxiliaire dans les recherches délicates relatives aux substances renfermant des alcaloïdes tels que la quinine, la cocaïne, la caféine.

3° *Mesure de l'intensité d'un champ électrique ou magnétique.* — La biréfringence d'une liqueur mixte de

composition déterminée varie en même temps que l'intensité du champ où est placée la liqueur, pourvu qu'on n'ait pas atteint la valeur limite pour laquelle toutes les particules cristallines sont orientées. Jusqu'à cette valeur limite, c'est-à-dire pour les champs *peu intenses*, la courbe des variations du retard en fonction du champ que nous avons tracée dans la deuxième Partie de ce travail permet de déterminer l'intensité d'un champ électrique, lorsqu'on connaît la biréfringence qu'il provoque dans la liqueur mixte type, acide borique et térébène.

Les variations de la biréfringence magnétique en fonction du champ sont représentées par une courbe semblable (courbes de MM. Cotton et Mouton) et sont susceptibles d'être utilisées pour la détermination de la valeur des champs magnétiques *peu intenses*.

CONCLUSIONS.

1° J'ai établi expérimentalement et théoriquement les lois du dichroïsme électrique; elles sont semblables aux lois énoncées par M. Meslin pour le dichroïsme magnétique. Entre les deux phénomènes, il existe cependant une différence : le signe du dichroïsme électrique est indépendant de la valeur relative des constantes diélectriques des milieux associés, tandis que le signe du dichroïsme magnétique peut être modifié par la valeur relative des constantes magnétiques du solide et du liquide ambiant.

2° J'ai constaté que les liqueurs mixtes placées dans un champ électrique uniforme présentaient une biréfringence notable, pourvu que les particules en suspension fussent suffisamment ténues, et, pour des liqueurs actives déri-

vées d'un même solide, j'ai établi les lois du phénomène par l'expérience et par la théorie. Le champ magnétique rend aussi biréfringentes les liqueurs actives dans le champ électrique, et la biréfringence magnétique suit les lois de la biréfringence électrique.

3° Le champ de la pesanteur est aussi susceptible de donner naissance à des phénomènes de dichroïsme et même de biréfringence. Quoique les résultats soient moins nombreux et les mesures quantitatives plus délicates, j'ai vérifié que les lois des phénomènes électro- et magnéto-optiques s'appliquaient aussi au dichroïsme et à la biréfringence spontanés.

4° J'ai démontré qu'on pouvait expliquer la production de la polarisation elliptique observée dans les liqueurs mixtes par les modifications que subissait la lumière polarisée rectilignement en se diffractant sur les bords des particules cristallines orientées. Il en résulte que le retard pris par la composante parallèle sur la composante normale, par diffraction sur des écrans anisotropes plongés dans des milieux différents, varie avec la nature et les indices extrêmes de l'écran, avec l'indice du liquide ambiant, et croît lorsque la différence des indices des deux milieux associés diminue.

5° Afin de déterminer le rôle du champ électrique dans les phénomènes électro-optiques, j'ai été amené à étudier l'équilibre des corps isotropes plongés dans des milieux à constante diélectrique supérieure ou inférieure à celle de ces corps, sous l'action d'un champ électrique uniforme. A l'exception des solides isotropes de forme sphérique, les divers solides isotropes et anisotropes prennent une orientation qui est indépendante de la nature du milieu ambiant. Il en résulte que les phénomènes électro-optiques, dans les conditions où je les ai observés, sont indépendants de la valeur relative des constantes diélectriques des milieux associés dans les liqueurs mixtes.

J'ai étudié aussi l'action d'un champ électrique non

uniforme sur les substances isotropes seulement; les résultats obtenus avec les corps de forme sphérique sont conformes aux prévisions de la théorie; mais, avec les corps de forme cylindrique, je n'ai pu constater expérimentalement de phénomène analogue au diamagnétisme.

6° J'ai indiqué un certain nombre d'applications du dichroïsme et de la biréfringence relativement à la détermination de l'indice moyen d'un cristal, à la différenciation de sels dérivés d'un même acide, à la mesure de champs magnétique et électrique peu intenses.

7° De l'ensemble des recherches expérimentales précédentes il résulte que l'action d'un champ uniforme *quelconque*, électrique, magnétique, gravifique, se manifeste par une orientation des particules des liqueurs mixtes actives; ces liqueurs présentent alors les phénomènes de dichroïsme et de biréfringence dont les lois sont les mêmes quelle que soit la nature du champ, pourvu que l'on tienne compte du changement de signe dû au diamagnétisme. Si les dimensions des particules en suspension sont supérieures à $0^{\text{mm}},3$ environ (cristaux pulvérisés de M. Meslin), le dichroïsme seul peut être observé; il est produit par la réflexion de la lumière sur les lamelles cristallines. Si les particules sont plus ténues (poudres employées dans mes expériences) et semblables entre elles, le dichroïsme reste le phénomène principal et le plus fréquent, mais la biréfringence apparaît et les modifications dues à la diffraction interviennent. A mesure que les dimensions des particules diminuent, le dichroïsme devient plus rare, la biréfringence prend une importance prépondérante; enfin, si les particules sont infiniment petites (liqueurs colloïdales de M. Majorana et de MM. Cotton et Mouton), les phénomènes de réflexion et de réfraction ne peuvent plus se produire, les liqueurs ainsi constituées sont seulement biréfringentes.

Le dichroïsme et la biréfringence des liqueurs mixtes sont donc des phénomènes généraux, qui prennent naissance sous l'action directrice d'un champ uniforme quelconque, et dont les intensités varient en sens inverse d'une façon continue, lorsqu'on substitue progressivement à des poudres cristallines grossières des granules ultramicroscopiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 février 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 février 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



BIBLIOGRAPHIE.

- BOUTY. — *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXVII, 1892, p. 62 et suivantes.
 II^e et III^e Suppléments du *Cours de Physique de l'École Polytechnique* de Jamin et Bouty.
- COTTON et MOUTON. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXLI, 1905, p. 317 et 349.
Les ultramicroscopes. Les objets ultramicroscopiques, 1906.
Annales de Chimie et de Physique, 8^e série, t. XI, 1907, p. 145-203 et 289-339.
- GOUY. — Recherches expérimentales sur la diffraction (*Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. VIII, 1886, p. 145).
- JAMIN. — Mémoire sur la réflexion à la surface des corps transparents et Mémoire sur la réflexion à la surface des liquides, 3^e série, t. XXIX, 1850, p. 263; t. XXXI, p. 165.
- Q. MAJORANA. — *Rendiconti Acc. dei Lincei*, t. II, 1^{er} semestre 1902, p. 374, 463, 531; 2^e semestre, p. 90-139.
- MASCART. — *Traité d'Optique*, t. II et III.
Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme, 2^e édition, t. I.
- MESLIN. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXXVI, 1903, p. 888, 930, 1059, 1305, 1438 et 1641.
Cours d'Optique physique professé à la Faculté des Sciences de Montpellier, 1906-1907.
- DE METZ. — La double réfraction accidentelle dans les liquides (*Collection Scientia*, 1906).
- NÉCULCÉA. — Le phénomène de Kerr (*Collection Scientia*, 1902).
- QUINCKE. — *Poggendorff's Annalen*, t. CXLVI, 1873, p. 65.
- SCHMAUSS. — *Drude's Annalen*, t. XII, 1903, p. 186.
-

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION	I
 PREMIÈRE PARTIE. — Travaux antérieurs sur les liqueurs mixtes.	
I. — Travaux de M. Majorana.....	5
Expériences de M. Schmauss.....	9
Expériences de MM. Cotton et Mouton.....	10
II. — Travaux de M. Meslin.....	13
 DEUXIÈME PARTIE. — Étude expérimentale des liqueurs mixtes placées dans un champ électrique uniforme.	
CHAPITRE I. — <i>Dispositif expérimental et méthodes</i>	17
I. — Dispositif expérimental	18
II. — Observation et mesure du dichroïsme électrique.....	20
III. — Observation et mesure de la biréfringence électrique..	24
CHAPITRE II. — <i>Recherches expérimentales sur le dichroïsme électrique</i>	29
I. — Recherches qualitatives.....	34
1. Dichroïsme électrique.....	34
2. Comparaison du dichroïsme électrique et du dichroïsme spontané.....	39
3. Comparaison du dichroïsme électrique et du dichroïsme magnétique.....	41
II. — Recherches quantitatives.....	45
CHAPITRE III. — <i>Étude expérimentale de la biréfringence élec- trique</i>	48
a. Influence de l'intensité du champ électrique.....	48
b. Influence de l'épaisseur de la liqueur.....	52
c. Influence de la concentration de la liqueur.....	53
d. Étude qualitative de la biréfringence électrique.....	54
e. Comparaison qualitative des biréfringences électrique et magnétique.....	59

	Pages.
<i>f.</i> Étude quantitative de la biréfringence électrique,....	61
<i>g.</i> Comparaison quantitative des biréfringences électrique et magnétique.....	70
<i>h.</i> Comparaison de la biréfringence électrique et de la biréfringence spontanée.....	71

**TROISIÈME PARTIE. — Étude théorique des phénomènes
présentés par les liqueurs mixtes placées dans un champ
électrique uniforme.**

CHAPITRE I. — <i>De l'action directrice du champ électrique</i>	73
I. — Diélectriques isotropes.....	73
1. Action d'un champ électrique sur les diélectriques de forme sphérique.....	74
2. Action d'un champ électrique sur les diélectriques de forme cylindrique.....	76
II. — Diélectriques anisotropes.....	78
1. Action d'un champ électrique uniforme sur les diélec- triques anisotropes de forme sphérique.....	78
2. Action d'un champ électrique uniforme sur les diélec- triques anisotropes de forme cylindrique.....	79
CHAPITRE II. — <i>Étude théorique du dichroïsme et de la biré- fringence électriques</i>	84
I. — Dichroïsme électrique.....	84
II. — Biréfringence électrique.....	92
APPLICATIONS.....	107
CONCLUSIONS.....	110
BIBLIOGRAPHIE.....	115
TABLE DES MATIÈRES.....	117



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Détermination des poids atomiques des gaz par les méthodes physico-chimiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 février 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 février 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

41377 Quai des Grands-Augustins, 55.
